

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 5 日
Date of Application:

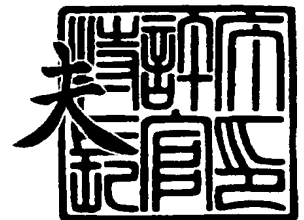
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 9 0 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 9 0 4 4]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ2003-031

【提出日】 平成15年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/706

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 白石 文子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 市川 靖典

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 脇 幸吉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 服部 康志

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083116

【弁理士】

【氏名又は名称】 松浦 憲三

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 012678**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9801416**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁性粒子の製造方法及び磁性粒子並びに磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程及び磁性粒子形成工程とを備えた磁性粒子の製造方法において、

前記合金粒子作製工程では、該合金粒子を作製するための複数種の溶液を混合場において液相法により混合反応させると共に、前記複数種の溶液の少なくとも一つの溶液を1MPa以上の高圧ジェット流で混合場に供給する高圧混合であることを特徴とする磁性粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記液相法は逆ミセル法であると共に、前記複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L1）と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L2）とを調製し、前記溶液L1及び溶液L2の少なくとも一つの溶液を前記1MPa以上の高圧ジェット流とすることを特徴とする請求項1の磁性粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記液相法は逆ミセル法であると共に、前記複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒及び還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L1）と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子のうちの1種類を含有する金属塩水溶液で構成された逆ミセル溶液（溶液L3）を前記複数種の金属原子の数だけ調製し、これらの溶液L1及び複数の溶液L3のうちの少なくとも一つの溶液を前記1MPa以上の高圧ジェット流とすることを特徴とする請求項1の磁性粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記混合場において、前記複数種の全ての溶液同士を1MPa以上の高圧ジェット流で衝突させることを特徴とする請求項1～3の何れか1の磁性粒子の製造

方法。

【請求項 5】

前記複数種の溶液が混合場に流入する時のレイノルズ数が 10000 以上の乱流であることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記複数種の溶液を同心円状の多重円筒管から該多重円筒管の先端部に形成される混合場に供給して混合反応させると共に混合反応液を前記混合場から排出する静的混合装置を使用し、前記複数種の溶液が前記混合場に流入する時のレイノルズ数が 10000 以上の乱流になるように供給することを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記複数種の溶液をそれぞれのノズルから該ノズルの口径よりも大径な前記混合場に噴出して混合反応させると共に混合反応液を前記混合場の径よりも小径な排出口から排出する静的混合装置を使用し、

前記複数種の溶液の少なくとも一つの溶液を前記 1 MPa 以上の高圧ジェット流で且つ前記混合場に流入する時のレイノルズ数が 10000 以上の乱流として前記混合場に供給し、該高圧ジェット流が流れ方向に対して形成する渦粘性が最大になる以前の位置に、残りの溶液を前記高圧ジェット流よりも低い圧力で添加することを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記残りの溶液は前記高圧ジェット流が形成する直進流に対して略直交する直交流として添加することを特徴とする請求項 7 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記高圧ジェット流は薄膜状に前記混合場に噴出されることを特徴とする請求項 7 又は 8 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記 CuAu 型あるいは Cu₃Au 型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を構成する少なくとも 2 種の金属原子が短周期表における VI b 族、VIII 族の中から選択されると共に、更に少なくとも 1 種の金属原子が I b 族、III a 族

、I V a 族の中から選択され、前記 1 種の金属原子の含有量が合金全体の 1 ～ 30 原子%であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 の何れか 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 11】

前記合金粒子作製工程における混合反応温度を $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御することを特徴とする請求項 1 ～ 10 の何れか 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 12】

前記磁性粒子形成工程では、前記合金粒子作製工程で作製された合金粒子を含有する合金粒子含有液を支持体上に塗布した後、アニール処理を行うことを特徴とする請求項 1 ～ 11 の何れか 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 13】

前記アニール処理におけるアニール処理温度を $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御することを特徴とする請求項 12 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 13 の何れか 1 に記載の磁性粒子の製造方法によって製造されたことを特徴とする磁性粒子。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の磁性粒子を磁性層に含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁性粒子の製造方法及びその方法で製造された磁性粒子並びに該磁性粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

磁性層に含有される磁性粒子の粒子サイズを小さくすることは、磁気記録密度を高くする上で重要である。例えば、ビデオテープ、コンピュータテープ、ディスク等として広く用いられている磁気記録媒体では、硬磁性体の質量が同じ場合

、粒子サイズを小さくしていった方がノイズは下がる。

【0003】

磁気記録密度の向上に有望な磁性粒子の素材としては、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金が着目されている（例えば特許文献1、特許文献2）。この硬磁性規則合金は規則化時に発生する歪みのために結晶磁気異方性が大きく、磁性粒子の粒子サイズを小さくしても硬磁性を示すことが知られている。

【0004】

硬磁性を示す磁性粒子は液相法や気相法等で作製されるが、特に量産性に優れ実用的な液相法で作製された直後の磁性粒子は、不規則で面心立方晶の構造を有している。面心立方晶は通常、軟磁性あるいは常磁性を示し、磁気記録媒体用としては適しておらず、磁気記録媒体には95.5 kA/m (1200 Oe) 以上の保磁力を有する硬磁性規則合金を得る必要がある。このような硬磁性規則合金を得るには、不規則相を規則相へ変態させる必要がある。この為、磁性粒子の製造は、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、該作製工程で作製された合金粒子からCuAu型あるいはCu₃Au型の磁性粒子を形成する磁気粒子形成工程とで構成され、磁気粒子形成工程では通常アニール処理（熱処理）が行われている。

【0005】

しかし、磁気記録媒体に使用される磁性粒子の性能の良し悪しは磁性粒子形成工程だけで決まるわけではなく、微小サイズで単分散性に優れると共に不規則相を規則相へ変態させ易い変態容易性に優れた合金粒子を合金粒子作製工程で如何に作製するかが重要なポイントになる。合金粒子の作製は、通常、合金粒子を作製するための複数種の溶液を前述した液相法で混合することにより行われ、混合反応装置としては、図13に示すようにタンク内に攪拌羽根を設けたものが提案されている（特許文献3）。

【0006】

この混合反応装置1は、タンク2内部に充填した溶液を攪拌するために、モータ3の回転駆動力が磁力を利用して非接触で伝達される伝達手段4を介して攪拌羽根5が回転駆動される。また、タンク1の外周面には、内部に充填した溶液の

温度制御を行うために、溶液を加熱又は冷却する温度制御手段6を有している。
このタンク2の密閉蓋7には、溶液を導入する導入管8が設けられ、タンク2の底部にはタンク2内で混合反応された混合反応液を排出する排出管9が設けられる。

【0007】

【特許文献1】

特開 2003-6830号公報

【0008】

【特許文献2】

特開 2001-256631号公報

【0009】

【特許文献3】

特開平 5-173267号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の混合反応装置による合金粒子の作製では、タンク2内にデッドスペースが存在して液の攪拌が不均一になったり、生成された合金粒子のタンク2内での部分循環による粒子成長が起こったりするために、微小サイズで単分散性が良く、しかも変態容易性に優れた合金粒子を作製することはできないという欠点がある。

【0011】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、合金粒子作製工程において、微小サイズで単分散性が良く、しかも変態容易性に優れた合金粒子を作製することができるので、性能の良い磁性粒子を製造することができる磁性粒子の製造方法及びその方法で製造された磁性粒子並びに該磁性粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の発明者は、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形

成し得る合金粒子を作製するための複数種の溶液を、混合場において液相法により混合反応させると共に、複数の溶液の少なくとも一つの溶液を 1 MPa 以上の高圧ジェット流で混合場に噴出させる高圧混合法で混合させることにより、微小サイズで単分散性に優れると共に、自己配列性に優れた合金粒子を得ることができるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づいて成されたものである。

【0013】

ここで粒子サイズ（粒径）とは、粒子の平行な外表面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径でいう。即ち、粒子の投影面積は電子顕微鏡写真上での面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。粒子の投影面積と等しい面積を有する円を想定し、該円の直径を合金粒子（又は磁性粒子のこともある）の円相当径とする。

【0014】

本発明の請求項 1 は前記目的を達成するために、CuAu 型あるいは Cu₃Au 型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程及び磁性粒子形成工程とを備えた磁性粒子の製造方法において、前記合金粒子作製工程では、該合金粒子を作製するための複数種の溶液を混合場において液相法により混合反応させると共に、前記複数種の溶液の少なくとも一つの溶液を 1 MPa 以上の高圧ジェット流で混合場に供給する高圧混合であることを特徴とする。

【0015】

本発明によれば、合金粒子作製工程では、該合金粒子を作製するための複数種の溶液を混合場において液相法により混合反応させると共に、複数の溶液の少なくとも一つの溶液を 1 MPa 以上の高圧ジェット流で混合場に噴出させるようにした。これにより、混合場において複数種の溶液同士を瞬時に且つ効率的に混合反応させることができる。従って、微小サイズで極めて単分散性の良い合金粒子を形成することができ、かかる合金粒子は自己配列性に優れているので、磁性粒子形成工程において、合金粒子を CuAu 型あるいは Cu₃Au 型の磁性粒子に容易に変態させることができる。

【0016】

本発明の請求項 2 は請求項 1 において、前記液相法は逆ミセル法であると共に

、前記複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L1）と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L2）とを調製し、前記溶液L1及び溶液L2の少なくとも一つの溶液を前記1MPa以上の高圧ジェット流とすることを特徴とする。

【0017】

本発明の請求項2によれば、液相法を逆ミセル法で行うことにより作製される合金粒子の粒径を制御し易くなる。また、複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性溶媒及び還元性水溶液で構成された溶液L1と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒及び合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液で構成された溶液L2とを調製することができる。即ち、溶液L1と混合反応させる溶液L2の中に合金粒子を作製する複数種の金属原子を全て含有させることができ、溶液L1又は溶液L2の少なくとも一つの溶液を1MPa以上の高圧ジェット流とする。

【0018】

本発明の請求項3は請求項1において、前記液相法は逆ミセル法であると共に、前記複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒及び還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L1）と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子のうちの1種類を含有する金属塩水溶液で構成された逆ミセル溶液（溶液L3）を前記複数種の金属原子の数だけ調製し、これら溶液L1及び複数の溶液L3のうちの少なくとも一つの溶液を前記1MPa以上の高圧ジェット流とすることを特徴とする。

【0019】

本発明の請求項3は、合金粒子を作製する複数種の金属原子を1種類ずつ含有する複数の溶液L3として調製したものであり、L1溶液及び複数の溶液L3のうちの少なくとも一つの溶液を1MPa以上の高圧ジェット流とする。

【0020】

本発明の請求項4は請求項1～3の何れか1において、前記混合場において、

前記複数種の全ての溶液同士を 1 MP a 以上の高圧ジェット流で衝突させることを特徴とする。

【0021】

ここで、請求項 4 が請求項 2 に従属する場合の複数種の溶液とは溶液 L 1 と溶液 L 2 を指し、請求項 3 に従属する場合の複数種の溶液とは溶液 L 1 と複数の溶液 L 3 を指す。以下、請求項 5 ～請求項 13 も同様である。

【0022】

本発明の請求項 4 は、複数種の溶液の全てを 1 MP a 以上の高圧ジェット流として衝突させるようにしたもので、衝突のエネルギーにより複数種の溶液同士を瞬時に且つ効率的に混合反応させることができる。

【0023】

本発明の請求項 5 は請求項 1 ～ 3 の何れか 1 において、複数種の溶液が混合場に流入する時のレイノルズ数が 10000 以上の乱流であることを特徴とする。

【0024】

本発明の請求項 5 は、複数種の溶液が混合場に流入する時の好適なレイノルズ数を規定したもので、レイノルズ数を 10000 以上の乱流にすることで、複数種の溶液同士を瞬時に且つ効率的に混合反応させることができる。

【0025】

本発明の請求項 6 は請求項 1 ～ 3 の何れか 1 において、前記複数種の溶液を同心円状の多重円筒管から該多重円筒管の先端部に形成される混合場に供給して混合反応させると共に混合反応液を前記混合場から排出する静的混合装置を使用し、前記複数種の溶液が前記混合場に流入する時のレイノルズ数が 10000 以上の乱流になるように供給することを特徴とする。

【0026】

本発明の請求項 6 によれば、複数種の溶液を多重円筒管から混合場に平行な乱流として供給することで、複数種の溶液は進行方向に乱流界面を形成するので、複数種の溶液同士を瞬時に且つ効率的に混合反応させることができる。

【0027】

本発明の請求項 7 は請求項 1 ～ 3 の何れか 1 において、前記複数種の溶液をそ

それぞれのノズルから該ノズルの口径よりも大径な前記混合場に噴出して混合反応させると共に混合反応液を前記混合場の径よりも小径な排出口から排出する静的混合装置を使用し、前記複数種の溶液の少なくとも一つの溶液を前記 1 MP a 以上の高圧ジェット流で且つ前記混合場に流入する時のレイノルズ数が 1 0 0 0 0 以上の乱流として前記混合場に供給し、該高圧ジェット流が流れ方向に対して形成する渦粘性が最大になる以前の位置に、残りの溶液を前記高圧ジェット流よりも低い圧力で添加することを特徴とする。

【0 0 2 8】

このように、複数種の溶液をそれぞれのノズルから該ノズルの口径よりも大径な混合場に噴出して混合反応させると共に混合反応液を混合場の径よりも小径な排出口から排出する静的混合装置を使用し、複数種の溶液が混合場に流入する時のレイノルズ数を 1 0 0 0 0 以上の乱流にすることで、混合場には渦粘性が発生し、この渦粘性によって複数種の溶液を混合反応させるので、複数種の溶液同士を瞬時に且つ効率的に混合反応させることができる。

【0 0 2 9】

本発明の請求項 8 は請求項 7 において、前記残りの溶液は前記高圧ジェット流が形成する直進流に対して略直交する直交流として添加することを特徴とする。

【0 0 3 0】

このように、残りの溶液を高圧ジェット流が形成する直進流に対して略直交する直交流として添加することで、高圧ジェット流で形成される渦粘性に残りの溶液が同伴されて大きな渦粘性を形成することができる。

【0 0 3 1】

本発明の請求項 9 は請求項 7 又は 8 において、前記高圧ジェット流は薄膜状に前記混合場に噴出されることを特徴とする。

【0 0 3 2】

このように高圧ジェット流を薄膜状にすることで、複数種の溶液の同伴界面積が増加するので、混合効率を向上させることができる。

【0 0 3 3】

本発明の請求項 1 0 は請求項 1 ～ 9 の何れか 1 において、前記 C u A u 型ある

いはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を構成する少なくとも2種の金属原子が短周期表におけるVI b族、VIII 族の中から選択されると共に、更に少なくとも1種の金属原子がI b族、III a族、I V a族の中から選択され、前記1種の金属原子の含有量が合金全体の1～30原子%であることを特徴とする。

【0034】

本発明の請求項10によれば、短周期表におけるVI b族、VIII 族の中から選択される少なくとも2種の金属原子に、I b族、III a族、I V a族の中から選択される少なくとも1種の金属原子を加えることにより、合金粒子作製工程で作製された合金粒子の合金相を磁性粒子形成工程において不規則相から規則相に変態させる際に、変態温度を下げることができる。

【0035】

本発明の請求項11は請求項1～10の何れか1において、前記合金粒子作製工程における混合反応温度を-5°C～30°Cの範囲に制御することを特徴とする。

【0036】

本発明の請求項11によれば、合金粒子作製工程における混合反応温度を-5°C～30°Cの範囲で温度制御するようにした。混合反応温度が-5°C未満では、水相が凝結して還元反応が不均一になるといった問題が生じ、30°Cを超えると、凝集や沈澱が起こり易く系が不安定となることがある。好ましい混合反応温度は0°C～25°Cの範囲であり、特に好ましくは5°C～25°Cの範囲である。

【0037】

本発明の請求項12は請求項1～11の何れか1において、前記磁性粒子形成工程では、前記合金粒子作製工程で作製された合金粒子を含有する合金粒子含有液を支持体上に塗布した後、アニール処理を行うことを特徴とする。

【0038】

合金粒子作製工程で作製された合金粒子は弱い磁性を持っているが、磁気記録媒体に必要とされる1200Oe以上の保磁力を有するCuAu型あるいはCu

3 Au型の硬磁性規則合金を得るには、合金粒子の合金相を不規則相から規則相に変態させる必要があるが、かかるアニール処理において粒子状態で行うと合金粒子同士が凝集し易くなる。

【0039】

本発明の請求項12によれば、合金粒子作製工程で作製された合金粒子を含有する合金粒子含有液を支持体上に塗布した後、アニール処理を行うようにしたので、合金粒子同士の凝集を防止でき、微小サイズの磁性粒子を形成することができる。

【0040】

本発明の請求項13は請求項12において、前記アニール処理におけるアニール処理温度を 100°C ～ 500°C の範囲に制御することを特徴とする。より好ましくは 150°C ～ 500°C の範囲である。

【0041】

本発明の請求項14は、請求項1～13の何れか1の磁気粒子の製造方法によって製造された磁気粒子であり、本発明の請求項15は、請求項14の磁気粒子を磁性層に含む磁気記録媒体である。

【0042】

【発明の実施の形態】

以下、添付図面に従って本発明に係る磁性粒子の製造方法及び磁性粒子並びに磁気記録媒体の好ましい実施の形態について詳説する。

【0043】

本発明の磁性粒子の製造方法は、硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を液相法により作製する合金粒子作製工程と、作製した合金粒子からCuAu型あるいはCu₃Au型の磁性粒子を形成する磁性粒子形成工程とで構成される。

【0044】

以下、上記各工程を説明しながら、本発明の磁性粒子の製造方法及び磁性粒子について説明する。また、磁性粒子形成工程はアニール処理の例で以下に説明するが、これに限定されるものではない。

[合金粒子作製工程]

アニール処理により磁性粒子となる合金粒子は、液相法以外の気相法でも作製することができるが、量産性に優れていることを考慮すると液相法が好ましい。液相法としては従来から知られている種々の方法を適用できるが、これらに改良を加えた還元法を適用することが好ましく、還元法の中でも合金粒子の粒子サイズを制御し易い逆ミセル法が特に好ましい。

【0045】

逆ミセル法は、少なくとも2種の逆ミセル溶液を混合して還元反応を行う還元工程と還元反応後に処理温度で熟成する熟成工程で構成される。

(還元工程)

還元工程では、まず、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元性水溶液と混合した逆ミセル溶液（溶液L1）を調製する。以下、この逆ミセル溶液（溶液L1）を単に溶液L1と言う。

【0046】

界面活性剤としては、油溶性界面活性剤が用いられる。具体的には、スルホン酸塩型（例えば、エーロゾルOT（和光純薬製））、4級アンモニウム塩型（例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド）、エーテル型（例えば、ペンタエチレングリコールドデシルエーテル）等が挙げられる。

【0047】

非水溶性有機溶媒中の界面活性剤量は、20～200 g/Lであることが好ましい。

【0048】

界面活性剤を溶解する非水溶性有機溶媒として好ましいものは、アルカン、エーテル及びアルコール等が挙げられる。アルカンとしては、炭素数7～12のアルカン類であることが好ましい。具体的には、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等が好ましい。エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等が好ましい。アルコールとしては、エトキシエタノール、エトキシプロパノール等が好ましい。

【0049】

還元剤水溶液中の還元剤としては、アルコール類；ポリアルコール類； H_2 ；

HCHO 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 H_2PO_2^- 、 BH_4^- 、 N_2H_5^+ 、 H_2PO_3^- 等を含む化合物を単独で使うことができるが、2種以上を併用することが好ましい。水溶液中の還元剤量は金属塩1モルに対して3～50モルであることが好ましい。

【0050】

ここで溶液L1の溶液中の水と界面活性剤との質量比（水／界面活性剤）は20以下になるようにすることが好ましい。質量比が20を超えると、沈澱が起き易く、粒子も不揃いになり易いといった問題が生じることがある。質量比は15以下とすることが更に好ましく、0.5～10とすることが特に好ましい。

【0051】

次に、上述した溶液L1とは別に、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L2）を調製する。以下、この逆ミセル溶液（溶液L2）を単に溶液L2と言う。

【0052】

この場合、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒及び還元剤水溶液とを混合した溶液L1と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子のうちの1種類を含有する金属塩水溶液で構成された逆ミセル溶液（溶液L3）を前記複数種の金属原子の数だけ調製してもよい。以下、逆ミセル溶液（溶液L3）を単に溶液L3と言う。

【0053】

界面活性剤及び非水溶性有機溶媒の条件（使用する物質、濃度等）については、溶液L1と同様である。尚、溶液L1と同種のもの又は異種のものであることができる。また、溶液L2の溶液中の水と界面活性剤の質量比も溶液L1と同様であり、質量比は溶液L1と同一でもよく、異なってもよい。

【0054】

金属塩水溶液に含有される金属塩としては、作製しようとする磁性粒子がCuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金を形成し得るように適宜選択することが好ましい。

【0055】

CuAu型の硬磁性規則合金としては、FeNi、FePd、FePt、CoPt、CoAu等が挙げられ、なかでもFePd、FePt、CoPtが好ましい。Cu₃Au型の硬磁性規則合金としては、Ni₃Fe、FePd₃、Fe₃Pd、Fe₃Pt、Co₃Pt、FePt₃、CoPt₃、Ni₃Pt、CrPt₃、Ni₃Mnが挙げられ、なかでもFePd₃、FePt₃、CoPt₃、Fe₃Pd、Fe₃Pt、Co₃Ptが好ましい。

【0056】

金属塩の具体例としては、H₂PtCl₆、K₂PtCl₄、Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂、Na₂PdCl₄、Pd(OCOCH₃)₂、PdCl₂、Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂、HAuCl₄、Fe₂(SO₄)₃、Fe(NO₃)₃、(NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃、Fe(CH₃COCHCOCH₃)₃、NiSO₄、CoCl₂、Co(OCOCH₃)₂等を挙げることができる。

【0057】

金属塩水溶液の濃度（金属塩濃度として）は、0.1～1000μmol/mlであることが好ましく、1～100μmol/mlであることがより好ましい。

【0058】

合金粒子は後述するアニール処理によって合金相を不規則相から規則相へ変態させる必要があるが、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を構成する少なくとも2種の金属原子が短周期表におけるVIb族、VIII族の中から選択されると共に、更に少なくとも1種の金属原子がIb族、IIIa族、IVa族の中から選択され、前記1種の金属原子の含有量が合金全体の1～30原子%（at%）であることが好ましい。例えば、短周期表におけるVIb族、VIII族の中から選択される2種の金属原子で構成する2元系合金に、Sb、Pb、Bi、Cu、Ag、Zn、In等のIb族、IIIa族、IVa族の中から選択された1種の金属原子（以下「第三元素」という）を加えることにより、合金粒子の合金相を不規則相から規則相へ変態させる変態温度を下げるができる。

【0059】

以上のように調製した溶液L1と溶液L2とを混合するが、本発明では、複数の溶液L1、L2の少なくとも一つの溶液を1MPa以上の高圧ジェット流で混合場に供給する高圧混合法で実施することにより、合金粒子作製工程において微小サイズ、単分散性、変態容易性の全てを満足する合金粒子を作製するようにした。

【0060】

高圧混合法の種類としては、①ワンジェット混合法、②T字型・Y字型混合法、③平行流混合法、を好適に使用することができ、以下各混合法について説明する。

①ワンジェット混合法

図1は、ワンジェット混合法を実施する静的混合装置12の構造を示した好ましい概念図である。

【0061】

図1に示すように、静的混合装置12は、溶液L1と溶液L2とを混合して反応させる筒状の混合室20（混合場）が形成された混合器22の一端側開口に、溶液L1を混合室20に導入する第1の導管24が接続されると共に、他端側開口に混合室20で混合反応された混合反応液の排出管26が接続される。また、混合器22の側面側で第1の導管24の出口近傍に、溶液L2を混合室20に導入する第2の導管28が接続される。第1の導管24と第2の導管28の先端内部には、それぞれ第1のオリフィス30と第2のオリフィス32が形成され、これにより、第1の導管24と第2の導管28には乱流の液体を噴射する第1ノズル34と第2ノズル36が形成される。図1では、第1の導管24から溶液L1を導入し、第2の導管28から溶液L2を導入するようにしたが、両液を逆にすることができる。しかし、還元の均一性を考慮すると、溶液L1を第1の導管24に導入して第1のオリフィス30から高圧ジェット流として混合室20に噴出し、溶液L2を第2の導管28に導入して第2のオリフィス32から添加することが好ましい。また、排出管26の接続位置は、混合器22の他端側近傍であれば、混合器22の側面部に接続してもよい。

【0062】

また、混合器22の外周には、水やオイル等の熱容量が比較的大きな熱媒体が流れるジャケット21が巻回され、ジャケットの熱媒体流入口23Aと熱媒体流出口23Bとが図示しない熱媒体供給装置に接続される。熱媒体供給装置からは、混合器22内における溶液L1、L2との混合反応温度を $-5^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御可能な温度の熱媒体がジャケット21に供給され、再び熱媒体供給装置に循環される。混合反応温度は、溶液L1、L2の種類等によって、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内で適宜設定することが好ましく、混合反応温度のより好ましい温度範囲は $0^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましい温度範囲は $5^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ である。また、混合器22内で混合反応される溶液L1、L2の量との兼ね合いもあるが、ジャケット21を巻回しただけでは、設定した混合反応温度まで上昇させることが難しい場合には、溶液L1、L2を調製する図示しない調製タンクに温度調整装置を設けることもできる。

【0063】

尚、溶液L3のように、複数種の金属原子の数だけ金属塩水溶液を調製し、これら複数の溶液L3と溶液L1を混合させる場合には、これらの溶液のうちの1つを1MPa以上の高圧ジェット流とすればよい。従って、混合器22の側面側に溶液L3を噴出するノズル位置を複数設けて複数の溶液L3を噴出するようにしても良く、或いは1つのノズル位置から複数の溶液L3を、反応初期、反応中期、反応終期に分けて順番に噴出するようにしてもよい。従って、直進流の高圧ジェット流のノズルは基本的に1本であるが、直進流に対して直交する直交流のノズルは複数本あってもよい。

【0064】

ブロック状のオリフィス材23に、第1及び第2のオリフィス30、32を穿設加工する方法としては、金属、セラミックス、ガラス等のオリフィス材23に $100\mu\text{m}$ 程度の噴出孔を精密に開ける加工方法として公知のマイクロ切削加工、マイクロ研削加工、噴射加工、マイクロ放電加工、LIGA法、レーザー加工、SPM加工等を好適に使用できる。

【0065】

オリフィス材 23 の材質としては、加工性が良く、硬度がダイヤモンドに近い材質のものが好ましい。従って、ダイヤモンド以外の材質としては、種々の金属や金属合金に焼入れ、窒化处理、焼結処理等の硬化処理したものを好適に使用することができる。また、セラミックスも硬度が高く、ダイヤモンドよりも加工性が優れているので好適に使用できる。尚、本実施の形態では、第 1 ノズル 34 及び第 2 ノズル 36 の絞り構造としてオリフィスの例で説明するが、乱流の液体を噴射する機能を有するものであれば、オリフィスに限らず他の方法を用いることができる。

【0066】

また、第 1 の導管 24 と第 2 の導管 28 には、図示しない加圧手段が設けられ、溶液 L1 と溶液 L2 とが第 1 及び第 2 ノズル 34、36 に加圧供給される。但し、第 2 ノズル 36 から混合室 20 に噴出する圧力は、第 1 ノズル 34 から混合室 20 に噴出する高圧ジェット流の圧力よりも小さくする。液体に高圧力をかける加圧手段としては、種々の手段が知られており何れの手段も使用可能であるが、比較的入手し易く安価な手段としてはプランジャーポンプや増圧ポンプのような往復ポンプを使用することが好ましい。また、往復ポンプほど高圧を発生することはできないが、ロータリポンプの中にも高圧発生型のものがあるので、このようなポンプを使用することもできる。

【0067】

そして、第 1 ノズル 34 から溶液 L1 が 1 MPa 以上の高圧ジェット流で且つ混合室 20 に流入する時のレイノルズ数が 10000 以上の乱流として混合室 20 に噴出され、第 2 ノズル 36 から圧力が溶液 L1 よりも低い溶液 L2 が溶液 L1 に対して略直交する直交流として混合室 20 に噴出する。この場合、溶液 L2 が溶液 L1 に対して 90 の角度で完全に直交しなくても、直交する速度ベクトル成分を主成分とするものであればよい。また、混合器 22 に巻回したジャケット 21 及び／又は溶液 L1、L2 を調製する調製タンクの温度調整装置によって、混合器 22 内における混合反応温度を $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御する。これにより、溶液 L1 と溶液 L2 とを適切な混合反応温度条件下で瞬時に且つ効率的に混合反応して合金粒子が含有する混合反応液 LM（合金粒子含有液）が形成

され、混合反応液 LM は排出管 26 から直ちに排出される。この結果、粒子サイズが 1 ~ 100 nm のサイズ範囲で且つ粒子サイズの変動係数が 15 % 以下を満足し、更には自己配列性に優れた合金粒子を作製することができる。

【0068】

かかる混合反応は、図 2 に模式的に示すように、乱流の高速な高圧ジェット流の溶液 L1 に同伴される同伴流に、溶液 L1 に対して略直交方向から噴出される溶液 L2 を巻き込むことにより、溶液 L1 と溶液 L2 とが混ざり合っ発生する大きな渦粘性を利用することで高性能な混合効率を得るものであり、静的混合装置 12 の上記した混合室 20、第 1 及び第 2 ノズル 34、36、排出管 26 は次の関係を有するように形成される。

【0069】

即ち、混合室 20 に渦粘性が形成されることが必要であり、混合室 20 の筒径 D_1 が第 1 ノズル 34 のオリフィス径 D_2 、第 2 ノズル 36 のオリフィス径 D_3 よりも大径に形成される。特に直進流 A の作る渦粘性は混合効率を良くする上で重要であり、第 1 ノズル 34 のオリフィス径 D_2 に対する混合室 20 の筒径 D_1 の寸法比は、1.1 倍 ~ 50 倍の範囲が好ましく、更に好ましくは 1.1 倍 ~ 20 倍の範囲である。また、直交流 B の溶液 L2 が直進流 A の溶液 L1 に巻き込まれ易くするためには、直交流 B の圧力を直進流 A の圧力よりも低くして、噴出流速が直進流 A の噴出流速以下になるようにすることが好ましい。具体的には直進流 A の噴出流速に対する直交流 B の噴出流速の流速比は、0.05 倍 ~ 0.4 倍、更に好ましくは 0.1 倍 ~ 0.3 倍がよい。

【0070】

また、直進流 A が小径な第 1 ノズル 34 からそれよりも大径な混合室 20 に噴出されることにより形成される渦粘性 C が最大になる以前の位置で直交流 B を混合室 20 に噴出させることが必要であり、第 1 ノズル 34 と渦粘性 C の最大位置との間に第 2 ノズル 36 を配置することが必要である。従って、渦粘性 C が最大になる位置を知る必要があるが、渦粘性 C が最大になる混合室 20 の位置は、流動解析ソフトとして既に日本で市販されて流動解析ソフトとして良く知られているアールフロー社製の数値解析ソフト、R-Flow を用いて予めシミュレーシ

ョンを行うことによって把握することができる。この場合、図 2 から分かるように、渦粘性 C が最大になる位置はピンポイントではなく領域を有するので、渦粘性 C の最大位置を渦粘性 C の略中心部であるポイント P とすればよい。従って、ポイント P 以前に第 2 ノズル 36 を位置決めすればよいが、より好ましくは渦粘性 C の形成初期の段階で直交流 B を噴出できるように第 2 ノズル位置を位置決めするのが好ましい。

【0071】

また、上記の数値解析ソフトで解析すると、渦粘性 C が出現する領域の中心ポイント P は直進流 A の流速と関係があり、直進流 A の最大流速（通常は第 1 ノズル位置での流速）が $1/10$ に減少する位置に略相当する。従って、直進流 A の最大流速が $1/10$ に減少する位置を計算して、そのポイント以前に直交流 B を噴出できるように第 2 ノズル 36 を位置決めすれば、ポイント P を計算する必要もない。

【0072】

また、最大の渦粘性 C を混合室 20 に形成するために必要な混合室 20 の長さ L（図 1 参照）を確保する必要があるが、あまり長すぎると混合反応液 LM が混合室 20 で滞留や逆流が生じ易くなり、合金粒子の粒子サイズの微粒子化や単分散性に悪影響を及ぼす。従って、混合室 20 の長さ L は第 1 ノズル 34 から渦粘性 C の最大位置であるポイント P までの距離の 2 倍～5 倍が好ましく、更に好ましくは 2 倍～3 倍がよい。

【0073】

更に、小径な第 1 ノズル 34 や第 2 ノズル 36 からそれよりも大径な混合室 20 に高速流で液体が噴出されると、キャビテーションを起こし易く、このキャビテーションにより混合室 20 に気液界面が形成されて混合効率を低下させる。従って、渦粘性 C を利用して混合効率を上げるためには、混合室 20 に気液界面が形成されないようにすることが必要である。従って、図 1 のように、排出管 26 の口径 D_4 を第 3 のオリフィス 38 で絞って混合室 20 の筒径 D_1 よりも小さくし、混合室 20 の圧力を上げた状態で混合することが必要である。これにより、キャビテーションを解消できるので、混合効率が一層向上する。尚、排出管 26

内の混合に寄与しない部分での滞留時間を極力短くする為、混合室 20 内の出口を絞ると共に、少なくとも混合室 20 の筒径 D_1 よりも小さな内径の排出管 26 を極力短くして成長用タンク 16 に接続するとよい。

【0074】

また、第 1 ノズル 34 から混合室 20 へ噴出される噴出流形状は第 1 ノズル 34 に設けた第 1 のオリフィス 30 により規制され、この噴出流形状は混合性能に影響する。従って、混合反応の目的に応じて、糸線状、円錐状、スリット状、扇状等の噴出流形状を形成する第 1 のオリフィス 30 を適宜使用することが好ましい。例えば、ミリ秒オーダーの非常に反応速度の速い反応の場合には、瞬時にできるだけ狭い範囲で渦粘性 C が最大になるように直進流 A と直交流 B を噴出させることが必要であり、糸線状の噴出流形状を形成する第 1 のオリフィス 30 が好ましい。また、反応速度が比較的遅い場合には、できるだけ広い範囲で渦粘性 C が最大になるように直進流 A と直交流 B を噴出させて、直進流 A が作る同伴界面積を増やす方がよく、この場合には薄膜な噴出流形状を形成する第 1 のオリフィス 30 が好ましい。また、ミリ秒オーダーの非常に反応速度と比較的遅い反応速度との中間的な反応速度の場合には、円錐状の噴出流形状を形成する第 1 のオリフィス 30 が好ましい。

【0075】

図 3～図 6 は糸線状、円錐状、スリット状、扇状の各噴出流形状を形成するための第 1 のオリフィス 30 を図示したものであり、それぞれの図における (a) はオリフィスを先端側から見た図、(b) はオリフィスの縦断面図、(c) はオリフィスの横断面図である。

【0076】

図 3 は、糸線状の直進流 A を混合室 20 に噴出するための第 1 のオリフィス 30 であり糸線状に形成される。図 4 は、円錐状の直進流 A を混合室 20 に噴出するための第 1 のオリフィス 30 であり、先端部が開いたラッパ管状に形成される。図 5 は、薄膜の直進流 A を混合室 20 に噴出するための第 1 のオリフィス 30 であり矩形なスリット状に形成される。図 6 は、扇状な薄膜の直進流 A を混合室 20 に噴出するための第 1 のオリフィス 30 であり、先端部が扇状に拡径して形

成される。

【0077】

尚、ワンジェット混合法を実施する静的混合装置12は上述した図1に限定するものではなく、L1溶液とL2溶液とをそれぞれのノズルから該ノズルの口径よりも大径な混合場に噴出して混合反応させると共に混合反応液を前記混合場の径よりも小径な排出口から排出する静的混合装置を使用し、溶液L1と溶液L2の少なくとも一つの溶液を1MPa以上の高圧ジェット流で且つ混合場に流入する時のレイノルズ数が10000以上の乱流として混合場に噴出し、該高圧ジェット流が流れ方向に対して形成する渦粘性が最大になる以前の位置に、残りの溶液を前記高圧ジェット流よりも低い圧力で添加することのできるものであればよい。

②T字型・Y字型混合法

図7及び図8は、T字型・Y字型混合法を実施する静的混合装置40の好ましい態様の構造を示した概念図であり、図7はT字管、図8はY字管の場合である。

【0078】

図7及び図8に示すように、T字管やY字管のような非常に細い配管の交点（混合場）で、溶液L1と溶液L2とを1MPa以上の高圧ジェット流で衝突させることにより両液を瞬時に混合反応させ、混合反応液を排出管から短時間で排出する。即ち、第1の添加配管42から溶液L1を1MPa以上の高圧ジェット流で混合場44に噴出させると共に、第2の添加配管46から溶液L2を1MPa以上の高圧ジェット流で混合場44に噴出させて両溶液を衝突させる。衝突によるエネルギーで混合反応された混合反応液LMを排出管48から短時間で排出する。尚、溶液L1と溶液L2の圧力は1MPa以上であれば、同じでも異なってもよい。また、第1の添加配管42、第2の添加配管46、及び排出管48の外周にはジャケット43が巻回され、図1で説明したと同様に、混合場44における溶液L1、L2との混合反応温度が制御される。この場合も、溶液L1、L2を調製する図示しない調製タンクに温度調整装置を設けることができる。尚、図7、図8の符号43Aはジャケット43の熱媒体入口であり、符号43Bは

熱媒体出口である。

【0079】

これにより、溶液L1と溶液L2とは適切な混合反応温度条件下で瞬時に且つ効率的に混合反応して合金粒子が含有する混合反応液LMが形成される。この結果、粒子サイズが1～100nmのサイズ範囲で且つ粒子サイズの変動係数が15%以下を満足し、更には自己配列性に優れた合金粒子を作製することができる。

【0080】

図9は、T字型混合法に図1及び図2の渦粘性の概念を加味した混合法であり、溶液L1と溶液L2を対向する方向から1MPa以上の高圧ジェット流で、該L1溶液とL2溶液を噴出するノズル径よりも大径な混合室20（混合場）噴出して衝突させ、両溶液に発生する渦粘性を利用して混合し、混合反応液LMを混合室20の径よりも小径な排出管26から排出するものである。尚、図1及び図2と同じ部材や現象は、同符号を付して説明する。

【0081】

図9の静的混合装置10は、溶液L1と溶液L2とを混合して反応させる筒状の混合室20が形成された混合器22の一端側開口に、溶液L1を混合場20に導入する第1の導管24が接続されると共に、他端側開口に溶液L2を混合室20に導入する第2の導管28が接続される。また、混合器22の中央部開口には、混合室20で混合されて反応した混合反応液LMを該混合室20から排出する排出管26が接続される。

【0082】

第1の導管24と第2の導管28の先端内部には、それぞれ第1のオリフィス30と第2のオリフィス32が設けられ、これにより、第1の導管24と第2の導管28には乱流の直進流A₁、A₂を噴射する第1ノズル34と第2ノズル36が形成される。尚、本実施の形態では、第1ノズル34から溶液L1を噴出し、第2ノズル36から溶液L2を噴出する例で説明するが、逆にしてもよい。

【0083】

また、混合器22の外周にはジャケット21が巻回され、図1で説明したと同

様に、混合器 22 内における溶液 L1、L2 との混合反応温度が制御される。この場合も、溶液 L1、L2 を調製する図示しない調製タンクに温度調整装置を設けることができる。

【0084】

また、混合室 20 の筒径 D_1 、第 1 ノズル 34 のオリフィス径 D_2 、第 2 ノズル 36 のオリフィス径 D_3 、及びこれらの寸法関係はワンジェット混合法と同様である。更に、第 1 及び第 2 のオリフィス 30、32 を形成する方法、オリフィス材 23 の材質、加圧手段もワンジェット混合法で説明したのと同様である。また、直進流 A_1 、 A_2 の形状は糸線状、円錐状、スリット状、扇状の各噴出流形状を形成することができる。

【0085】

そして、図 9、図 10 に示すように、第 1 ノズル 34 と第 2 ノズル 36 から溶液 L1 と溶液 L2 とを 1 MPa 以上の高圧ジェット流で混合室 20 の一方端と他方端から噴出し、対向する乱流の直進流 A_1 、 A_2 として混合室 20 で衝突させる。この 2 本の直進流 A_1 、 A_2 によって形成させる 2 つの渦粘性 C、D をオーバーラップさせることにより溶液 L1 と溶液 L2 とを適切な混合反応温度条件下で瞬時に混合反応させて合金粒子を含む混合反応液 LM を形成する。この結果、粒子サイズが 1 ~ 100 nm のサイズ範囲で且つ粒子サイズの変動係数が 15 % 以下を満足し、更には自己配列性に優れた合金粒子を作製することができる。

【0086】

かかる混合反応は、対向する乱流の高速な 2 本の直進流 A_1 、 A_2 によって混合場 20 に形成されるそれぞれの渦粘性 C、D が最大になった時点で、重なる部分 E が極力大きくなるようにオーバーラップさせることで高性能な混合効率を得るものである。従って、直進流 A_1 、 A_2 は、混合場 20 に噴出直後で衝突することなく、且つ直進流 A_1 、 A_2 によって混合場 20 に形成される 2 つの渦粘性 C、D がオーバーラップする部分 E を極力大きくすることが好ましい。このためには、対向する第 1 ノズル 34 と第 2 ノズル 36 の離間距離 L (図 9 参照)、換言すると混合場の長さを適切に設定することが好ましい。このように、第 1 ノズル 34 と第 2 ノズル 36 の離間距離 L を適切に設定することで、最大になった渦

粘性C、D同士のオーバーラップする部分Eを確実に大きくすることができ、2つの渦粘性C、D同士を略完全にオーバーラップさせることも可能である。従って、渦粘性C、Dが最大になる位置を知る必要があるが、渦粘性C、Dが最大になる混合室20の位置は、流動解析ソフトとして既に日本で市販されて流動解析ソフトとして良く知られているアールフロー社製の数値解析ソフト、R-Flowを用いて予めシミュレーションすることで、第1ノズル34から渦粘性Cまでの距離、及び第2ノズル36から渦粘性Dまでの距離を把握することができる。この場合、図10から分かるように、渦粘性C、Dが最大になる位置はピンポイントではなく領域を有する。従って、第1ノズル34と第2ノズル36の離間距離Lは、渦粘性C、Dの最大位置を渦粘性C、Dの略中心部であるポイントP₁、P₂とし、ポイントP₁とポイントP₂とを一致させたときの第1ノズルからポイントP₁までと第2ノズルからポイントP₂までの合計値とすればよい。また、ポイントP₁、P₂を把握する別の方法としては、上記の数値解析ソフトで解析すると、直進流A₁、A₂による渦粘性C、Dが最大になるポイントP₁、P₂は直進流A₁、A₂の流速と関係があり、直進流A₁、A₂の最大流速（通常は第1又は第2ノズル位置での流速）が1/10に減少する位置に略相当する。従って、直進流A₁、A₂の最大流速が1/10に減少する位置を計算して、ポイントP₁、P₂を把握してもよい。このように、渦粘性C、Dが最大になった位置で渦粘性C、D同士をオーバーラップさせることで、直進流A₁と直進流A₂の液液界面での接触効率を大きくして混合反応性能を向上させる効果の他に、直進流A₁と直進流A₂が衝突することによる液液摩擦に伴う発熱を抑制する効果もある。

【0087】

尚、T字型・Y字型混合法を実施する静的混合装置10、40は、上述した図7～図10のものに限定するものではなく、混合場において、溶液L1と溶液L2の全てを1MPa以上の高圧ジェット流で衝突させることができるものであればよい。

③平行流混合法

図11は、平行流混合法を実施する静的混合装置50の好ましい一態様の構造

を示した断面図である。

【0088】

図11に示すように、静的混合装置50は内管52と外管54とで同心円状の2重円筒管構造に形成される。これにより、内管52内に狭隘な内流路56が形成されると共に、内管52と外管54との間に環状の狭隘な環状外流路58が形成される。また、内管52の出口52Aは外管54の出口54Aよりも幾分奥に引っ込み、これにより形成される空間に混合場60が形成される。また、内流路56の流入口56Aに第1の供給管62が接続されると共に、環状外流路58の流入口58Aに第2の供給管64が接続される。

【0089】

また、外管54の外周にはジャケット51が巻回され、図1で説明したと同様に、混合場60における溶液L1、L2との混合反応温度が制御される。この場合も、溶液L1、L2を調製する図示しない調製タンクに温度調整装置を設けることができる。尚、図11の符号51Aはジャケット51の熱媒体入口であり、符号51Bは熱媒体出口である。

【0090】

そして、第1の供給管62から溶液L1を導入し、第2の供給管64から溶液L2を導入すると共に、溶液L1及び溶液L2が混合場60に流入する時のレイノルズ数が10000以上の乱流になるようにする。これにより、混合場60において溶液L1と溶液L2とが進行方向に乱流界面を形成するので、溶液L1と溶液L2とを適切な混合反応温度条件下で瞬時に且つ効率的に混合反応して合金粒子が含有する混合反応液LMが形成され、混合反応液LMは混合場60の出口66から直ちに排出される。尚、溶液L1と溶液L2の供給管は逆にしてもよい。この結果、粒子サイズが1～100nmのサイズ範囲で且つ粒子サイズの変動係数が15%以下を満足し、更には自己配列性に優れた合金粒子を作製することができる。

【0091】

この場合、平行流混合法を実施する静的混合装置50は2重円筒管構造に限定されるものではなく、例えば、溶液L3のように複数の金属塩水溶液を、溶液L

1 と混合させる場合には、溶液の数に相当する数の多重円筒管構造とするとよい。

【0 0 9 2】

図 1 2 は、平行流混合法に図 1 及び図 2 の渦粘性の概念を加味した混合法であり、溶液 L 1 と溶液 L 2 の一方を内管 5 2 から混合場にレイノルズ数が 1 0 0 0 0 以上の糸線状の噴出流形状で、他方の液を外管 5 4 から混合場にレイノルズ数が 1 0 0 0 0 以上の環状の噴出流形状で、これらの溶液を噴出するノズル径よりも大径な混合室（混合場）に噴出して、両溶液に発生する渦粘性を利用して混合し、混合反応液 LM を混合場の径よりも小径な排出管 2 6 から排出するものである。尚、図 1 1 と同じ部材は同符号を付して説明は省略すると共に、図 1 で示したと同じ部材には同符号を付して説明する。

【0 0 9 3】

図 1 2 の静的混合装置 7 0 は、図 7 に示した外管 5 4 の先端に、該外管 5 4 の径よりも大径な円筒状の混合室 2 0 （混合場）を連設すると共に、混合室 2 0 の先端に混合室 2 0 の径よりも小径な排出管 2 6 を設けた構造である。また、外管 5 4 及び混合室 2 0 の外周にはジャケット 5 3 が巻回され、図 1 で説明したと同様に、外管 5 4 及び混合器 2 2 内における溶液 L 1、L 2 との混合反応温度が制御される。この場合も、溶液 L 1、L 2 を調製する図示しない調製タンクに温度調整装置を設けることができる。尚、図 1 2 の符号 5 3 A はジャケット 5 3 の熱媒体入口であり、符号 5 3 B は熱媒体出口である。

【0 0 9 4】

そして、第 1 の供給管 6 2 から溶液 L 1 を導入し、第 2 の供給管 6 4 から溶液 L 2 を導入すると共に、溶液 L 1 及び溶液 L 2 が混合場 6 0 に流入する時のレイノルズ数が 1 0 0 0 0 以上の乱流になるようにする。これにより、混合室 2 0 において糸線状に噴出された溶液 L 1 は内側から外側に広がる渦粘性を形成しながら進行する一方、環状に噴出された溶液 L 2 は外側から内側に広がる環状の渦粘性を形成しながら進行し、互いの渦粘性同士が重なり合う。尚、溶液 L 1 と溶液 L 2 の供給管は逆にしてもよい。

【0 0 9 5】

従って、溶液 L1 と溶液 L2 とを適切な混合反応温度条件下で瞬時に且つ効率的に混合反応して合金粒子が含有する混合反応液が形成され、混合反応液 LM は排出管 26 から直ちに排出される。この結果、粒子サイズが 1 ~ 100 nm のサイズ範囲で且つ粒子サイズの変動係数が 15 % 以下を満足し、更には自己配列性に優れた合金粒子を作製することができる。

【0096】

このように、一方の溶液を混合室 20 に環状に噴出すると共に、その環状の中心に他方の溶液を糸線状に噴出させることにより、溶液 L1 と溶液 L2 とを瞬時に且つ効率的に混合反応して合金粒子が含有する混合反応液が形成される。

【0097】

また、平行流混合法を実施する静的混合装置 50、70 は、上述した図 11 や図 12 のものに限定するものではなく、複数種の溶液を同心円状の多重管から該多重管の先端部に形成される混合場に供給して混合反応させると共に混合反応液を混合場から排出し、複数種の溶液が混合場に流入する時のレイノルズ数が 10000 以上の乱流になるようにすることができるものであればよい。

【0098】

上述した①ワンジェット混合法、②T字型・Y字型混合法、③平行流混合法を実施する静的混合装置により溶液 L1 と溶液 L2 とを混合することにより、合金粒子作製工程において微小サイズ、単分散性、変態容易性の全てを満足する合金粒子を作製することができる。

【0099】

上記した混合による還元反応の混合反応温度は、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で一定の温度とすることが好ましい。温度が -5°C 未満では水相が凝結して還元反応が不均一になるといった問題が生じ、 30°C を超えると、凝集又は沈澱が起こり易く、系が不安定となることがある。好ましい還元温度は $0^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、より好ましくは $5^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲である。ここで、「一定温度」とは、設定温度 $T (^{\circ}\text{C})$ とした場合、当該 T が $T \pm 3^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることを言う。なお、このようにした場合であっても、当該 T の上限及び下限は上記の $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ である。還元反応の時間は、逆ミセル容量の量等によ

り適宜選択する必要があるが、1～30分とすることが好ましく、5～20分がより好ましい。

【0100】

上記還元工程において、溶液L1及び溶液L2の少なくとも何れかに、アミノ基又はカルボキシル基を1～3個有する少なくとも1種の分散剤を、作製しようとする合金粒子1モル当たり0.001～10モル添加することが好ましい。かかる分散剤を添加することで、より単分散で、凝集の無い合金粒子を得ることが可能となる。添加量が、0.001未満では、合金粒子の単分散性をより向上させられない場合があり、10モルを超えると凝集が起こる場合がある。

【0101】

分散剤としては、合金粒子表面に吸着する基を有する有機化合物が好ましい。具体的には、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基またはスルフィン酸基を1～3個有するものであり、これらを単独または併用して用いることができる。

【0102】

構造式としては、 $R-NH_2$ 、 NH_2-R-NH_2 、 $NH_2-R(NH_2)-NH_2$ 、 $R-COOH$ 、 $COOH-R-COOH$ 、 $COOH-R(COOH)-COOH$ 、 $R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R(SO_3H)-SO_3H$ 、 $R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R(SO_2H)-SO_2H$ で表される化合物であり、式中のRは直鎖、分岐または環状の飽和、不飽和の炭化水素である。

【0103】

分散剤として特に好ましい化合物はオレイン酸である。オレイン酸はコロイドの安定化において周知の界面活性剤であり、鉄等の金属粒子を保護するのに用いられてきた。オレイン酸の比較的長い（たとえば、オレイン酸は18炭素鎖を有し長さは～20オングストローム（～2nm）である。オレイン酸は脂肪族ではなく二重結合が1つある）鎖は粒子間の強い磁気相互作用を打ち消す重要な立体障害を与える。

【0104】

エルカ酸やリノール酸など類似の長鎖カルボン酸もオレイン酸同様に（たとえ

ば、8～22の間の炭素原子を有する長鎖有機酸を単独でまたは組み合わせて用いることができる）用いられる。オレイン酸は（オリーブ油など）容易に入手できる安価な天然資源であるので好ましい。また、オレイン酸から誘導されるオレイルアミンもオレイン酸同様に有用な分散剤である。

【0105】

以上のような還元工程では、CuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金相中のCo、Fe、Ni、Cr等の酸化還元電位が卑な金属（-0.2V（vs. N. H. E）程度以下の金属）が還元され、極小サイズで単分散な状態で析出するものと考えられる。その後、昇温段階および後述する熟成工程において、析出した卑な金属を核とし、その表面で、Pt、Pd、Rh等の酸化還元電位が貴な金属（-0.2V（vs. N. H. E）程度以上の金属）が卑な金属で還元されて置換、析出する。イオン化した卑な金属は還元剤で再度還元されて析出すると考えられる。このような繰返しによって、CuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金を形成し得る合金粒子が得られる。

【0106】

次に、還元工程終了後、混合反応液を前述した還元工程での混合反応温度である-5°C～30°Cより高い熟成温度まで昇温する熟成工程について説明する。

（熟成工程）

熟成温度は、30～90°Cで一定の温度とすることが好ましく、その温度は、還元反応の温度より高くする。また、熟成時間は、5～180分とすることが好ましい。熟成温度および時間が上記範囲より高温長時間側にずれると、凝集または沈殿が起きやすく、逆に低温短時間側にずれると、反応が完結なくなり組成が変化することがある。好ましい熟成温度および時間は40～80°Cおよび10～150分であり、より好ましい熟成温度および時間は40～70°Cおよび20～120分である。

【0107】

ここで、「一定温度」とは、還元反応の温度の場合と同義（但し、この場合、「還元温度」は「熟成温度」となる）であるが、特に、上記熟成温度の範囲（3

0～90℃)内で、還元反応の温度より5℃以上高いことが好ましく、100℃以上高いことがより好ましい。5℃未満では、処方通りの組成が得られないことがある。

【0108】

以上のような熟成工程では、還元工程で還元析出した卑な金属上に貴な金属が析出する。即ち、卑な金属上でのみ貴な金属の還元が起こり、卑な金属と貴な金属とが別々に析出することが無いため、効率良くCuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金を形成し得る合金粒子を、高収率で処方組成比どおりに作製することが可能で、所望の組成に制御することができる。また、熟成の際の温度の攪拌速度を適宜調整することで、得られる合金粒子の粒径を所望なものとすることができる。

【0109】

熟成を行った後は、水と1級アルコールとの混合溶液で熟成後の溶液を洗浄し、その後、1級アルコールで沈殿化処理を施して沈殿物を生成させ、該沈殿物を有機溶媒で分散させる洗浄・分散工程を設けることが好ましい。

【0110】

かかる洗浄・分散工程を設けることで、不純物が除去され、磁気記録媒体の磁性層を塗布により形成する際の塗布性をより向上させることができる。洗浄および分散は、少なくともそれぞれ1回、好ましくは、それぞれ2回以上行う。

【0111】

洗浄で用いる1級アルコールとしては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール等が好ましい。体積混合比(水/1級アルコール)は、10/1～2/1の範囲であることが好ましく、5/1～3/1の範囲にあることがより好ましい。水の比率が高くと、界面活性剤が除去されにくくなることがあり、逆に1級アルコールの比率が高くと、凝集を起こしてしまうことがある。

【0112】

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子(合金粒子含有液)が得られる。

【0113】

当該合金粒子は、単分散であるため、支持体に塗布しても、これらが凝集することなく均一に分散した状態を保つことができる。従って、アニール処理を施しても、それぞれの合金粒子が凝集することがないため、効率良く硬磁性化することが可能で、塗布適性に優れる。更に、当該合金粒子は、上述した高圧混合法を行って作製することで自己配列性に優れており、アニール処理を施すことにより、容易且つ確実に不規則相から規則相に変態される。これにより、効率良く硬磁性化することができる。

【0114】

後述する酸化処理前の合金粒子の粒径は、ノイズを下げる観点から小さいことが好ましいが、小さすぎるとアニール後に超常磁性となり、磁気記録に不適當となることがある。一般に、1～100 nmであることが好ましく、3～20 nmであることがより好ましく、3～10 nmであることがさらに好ましい。

(還元法)

ここで、合金粒子を作製する一般的な還元法について述べる。

【0115】

還元法でCuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子を作製するには種々の方法があるが、少なくとも、酸化還元電位が卑な金属（以下、単に「卑な金属」ということがある）と、酸化還元電位が貴な金属（以下、単に「貴な金属」ということがある）と、を有機溶剤もしくは水、または有機溶剤と水との混合溶液中で還元剤等を使用して還元する方法を適用することが好ましい。卑な金属と貴な金属との還元順序は、特に限定されず、同時に還元してもよい。

【0116】

前記有機溶剤としては、アルコール、ポリアルコール等を使用することが可能で、アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられ、ポリアルコールとしては、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0117】

なお、CuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金の例としては、既述の逆ミセル法の場合と同様である。

【0118】

また、貴な金属を先に析出させて合金粒子を調製する方法としては、特願 2001-269255 号の段落 18～30 等に記載の方法等を適用することができる。

【0119】

酸化還元電位が貴な金属としては、Pt、Pd、Rh 等が好ましく用いることができ、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{mol/ml}$ が好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu\text{mol/ml}$ がより好ましい。

【0120】

また、酸化還元電位が卑な金属としては、Co、Fe、Ni、Cr を好ましく用いることができ、特に好ましくは、Fe、Co である。このような金属は、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{mol/ml}$ が好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu\text{mol/ml}$ がより好ましい。

【0121】

また、記述の逆ミセル法と同様に 2 元系合金に、第三元素を加える事で硬磁性規則合金への、変態温度を下げる事が好ましい。添加量としては逆ミセル法と同様である。

【0122】

例えば、還元剤を用いて卑な金属と貴な金属とをこの順に還元して析出させる場合、 $-0.2 \text{ V (vs. N. H. E)}$ より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて卑な金属あるいは卑な金属と貴な金属の一部を還元したものを、貴な金属源に加え酸化還元電位が $-0.2 \text{ V (vs. N. H. E)}$ より貴な還元剤を用いて還元した後、 $-0.2 \text{ V (vs. N. H. E)}$ より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて還元する事が好ましい。

【0123】

酸化還元電位は系の pH に依存するが、酸化還元電位が -0.2 V (vs. N. H. E) より貴な還元剤には、1, 2-ヘキサデカンジオール等のアルコール類、グリセリン類、 H_2 、 HCHO が好ましく用いられる。

【0124】

-0.2 V (vs. N. H. E) より卑な還元剤には $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 H_2PO_2^- 、 BH_4^- 、 N_2H_5^+ 、 H_2PO_3^- が好ましく用いる事ができる。

【0125】

なお、卑な金属の原料として、Fe カルボニル等の 0 価の金属化合物と用いる場合は、特に卑な金属の還元剤は必要ない。

【0126】

貴な金属を還元析出させる際に吸着剤を存在させる事で合金粒子を安定して調製することができる。吸着剤としてはポリマーや界面活性剤を使用することが好ましい。

【0127】

前記ポリマーとしては、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリN-ビニル-2ピロリドン (PVP)、ゼラチン等が挙げられる。なかでも、特に好ましくは PVP である。

【0128】

また、分子量は 2 万～6 万が好ましく、より好ましくは 3 万～5 万である。ポリマーの量は生成する合金粒子の質量の 0.1～10 倍であることが好ましく、0.1～5 倍がより好ましい。

【0129】

吸着剤として好ましく用いられる界面活性剤は、一般式： $\text{R}-\text{X}$ 、で表される長鎖有機化合物である「有機安定剤」を含むことが好ましい。上記一般式中の R は、直鎖または分岐ハイドロカーボンまたはフルオロカーボン鎖である「テール基」であり、通常 8～22 個の炭素原子を含む。また、上記一般式中の X は、合金粒子表面に特定の化学結合を提供する部分 (X) である「ヘッド基」であり、スルフィネート ($-\text{SOOH}$ 、スルホネート ($-\text{SO}_2\text{OH}$)、ホスフィネート

($-POOH$)、ホスホネート ($-OPO(OH)_2$)、カルボキシレート、およびチオール of theいずれかであることが好ましい。

【0130】

前記有機安定剤としては、スルホン酸 ($R-SO_2OH$)、スルフィン酸 ($R-SOOH$)、ホスフィン酸 (R_2POOH)、ホスホン酸 ($R-OPO(OH)_2$)、カルボン酸 ($R-COOH$)、チオール ($R-SH$) 等のいずれかであることが好ましい。これらのなかでも、逆ミセル法と同様のオレイン酸が特に好ましい。

【0131】

前記ホスフィンと有機安定剤との組合せ (トリオルガノホスフィン/酸等) は、粒子の成長および安定化に対する優れた制御性を提供することができる。ジデシルエーテルおよびジドデシルエーテルも用いることができるが、フェニルエーテルまたは n -オクチルエーテルはその低コストおよび高沸点のため溶媒として好適に用いられる。

【0132】

しかし、合金粒子を作製する一般的な還元法では、本発明のような高圧混合法を利用した混合反応における混合反応温度である $-5^{\circ}C \sim 30^{\circ}C$ に比べて高い温度で行っている。即ち、反応は必要な合金粒子および溶媒の沸点により $80^{\circ}C \sim 360^{\circ}C$ の範囲の温度で行うことが通常であり、 $80^{\circ}C \sim 240^{\circ}C$ がより好ましい。一般の還元法の場合には温度がこの温度範囲より低いと粒子が成長しないことがある。温度がこの範囲より高いと粒子は制御されないで成長し、望ましくない副産物の生成が増加することがあるためである。

【0133】

合金粒子の粒径は逆ミセル法と同様で、 $1 \sim 100\text{ nm}$ が好ましく、より好ましくは $3 \sim 20\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $3 \sim 10\text{ nm}$ であり、本発明と同様である。

【0134】

粒子サイズ (粒径) を大きくする方法としては種晶法が有効である。磁気記録媒体として用いるには合金粒子を最密充填することが低ノイズ化や記録容量を高

くする上で好ましく、そのためには、合金粒子のサイズの標準偏差は10%未満が好ましく、より好ましくは5%以下である。本発明では合金粒子のサイズを変動係数で規定しており、変動係数が15%以下、好ましくは10%以下である。

【0135】

粒子サイズが小さすぎると超常磁性となり好ましくない。そこで粒子サイズを大きくするため既述のように、種晶法を用いることが好ましい。その際、粒子を構成する金属より貴な金属を析出させるケースが出てくる。このとき、粒子の酸化が懸念されるため、予め粒子を水素化处理することが好ましい。

【0136】

合金粒子の最外層は酸化防止の観点から貴な金属にすることが好ましいが、凝集しやすいため、本発明では貴な金属と卑な金属との合金であることが好ましい。かかる構成は、既述のような、液相法によれば容易かつ効率良く実現させることができる。

【0137】

合金粒子合成後に溶液から塩類を除くことは、合金粒子の分散安定性を向上させる意味から好ましい。脱塩にはアルコールを過剰に加え、軽凝集を起こし、自然沈降あるいは遠心沈降させ塩類を上澄みと共に除去する方法があるが、このような方法では凝集が生じやすいため、限外濾過法を採用することが好ましい。

【0138】

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

【0139】

合金粒子の粒径評価には透過型電子顕微鏡（TEM）を用いることができる。合金粒子もしくは磁性粒子の結晶系を決めるにはTEMによる電子回折でもよいが、X線回折を用いた方が精度が高いため好ましい。合金粒子もしくは磁性粒子の内部の組成分析には、電子線を細く絞ることができるFE-TEMにEDAXを付け評価することが好ましい。また、合金粒子もしくは磁性粒子の磁氣的性質の評価はVSMを用いて行うことができる。

[酸化処理工程]

作製した合金粒子に酸化処理を施すことで、後の非酸化性雰囲気下でアニール処理を施す際の温度を高くすることなく、硬磁性を有する磁性粒子を効率よく製造することができる。これは、以下に説明する現象によると考えられる。

【0140】

すなわち、まず、合金粒子を酸化することで、その結晶格子上に酸素が進入する。酸素が進入した状態でアニール処理を行うと、熱により酸素が結晶格子上から脱離する。酸素が脱離することで欠陥が生じ、かかる欠陥を通じて合金を構成する金属原子の移動が容易になるため、比較的低温でも相変態が起こりやすくなると考えられる。従って、記述した高圧混合法により作製された自己配列性の良い合金粒子に酸化処理を行うことで、アニール処理の温度を下げるが一層可能となる。

【0141】

かかる現象は、例えば、酸化処理後の合金粒子とアニール処理を行った磁性粒子とをEXAFS（広範囲X線吸収微細構造）測定することで、推察される。

【0142】

例えば、Fe-Pt合金粒子で酸化処理を施さない合金粒子では、Fe原子と、Pt原子やFe原子との結合の存在が確認できる。

【0143】

これに対し、酸化処理を施した合金粒子では、Fe原子と酸素原子との結合の存在を確認できる。しかし、Pt原子やFe原子との結合はほとんど見えなくなる。このことは、酸素原子によりFe-Pt、Fe-Feの結合が切られていることを意味する。これによりアニール時にPt原子やFe原子が動きやすくなったと考えられる。

【0144】

そして、当該合金粒子にアニール処理を施した後は、酸素の存在を確認することができず、Fe原子の周りにはPt原子やFe原子との結合の存在が確認できる。

【0145】

上記現象を考慮すれば、酸化しないと相変態が進行しにくくなりアニール処理

温度を高くする必要が生じることがわかる。しかし、過度に酸化するとFe等の酸化されやすい金属と酸素との相互作用が強くなりすぎて金属酸化物が生成してしまうことも考えられる。

【0146】

よって、合金粒子の酸化状態を制御することが重要となり、そのためには酸化処理条件を最適なものに設定する必要がある。

【0147】

酸化処理は、例えば、既述の液相法などにより合金粒子を作製した場合は、作製した後の合金粒子含有液に少なくとも酸素を含有するガスを供給すればよい。

【0148】

このときの酸素分圧は、全圧の10～100%とすることが好ましく、15～50%とすることが好ましい。また、酸化処理温度は、0～100°Cとすることが好ましく、15～80°Cとすることが好ましい。

【0149】

合金粒子の酸化状態は、EXAFS等で評価することが好ましく、Fe等の卑な金属と酸素との結合数は、酸素によりFe-Fe結合、Pt-Fe結合を切るという観点から、0.5～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

[アニール処理工程]

酸化処理を施した合金粒子は不規則相である。既述のように不規則相では硬磁性は得られない。そこで、規則相とするためには、熱処理（アニール）を施す必要がある。熱処理は、示差熱分析（DTA）を用い、合金粒子を構成する合金が規則不規則変態する変態温度を求め、その温度以上で行う必要がある。

【0150】

上記変態温度は、通常500°C程度であるが、既述の還元工程において高圧混合法で混合することで、作製された合金粒子の自己配列性が向上するので、通常温度よりも下げることが可能である。従って、アニール処理温度は100°C以上とすることが好ましく、100～500°Cとすることがより好ましい。また、第三元素の添加によっても下がることもある。

【0151】

また、粒子状態でアニール処理を施すと粒子の移動が起こりやすく融着が生じやすい。このため高い保磁力は得られるが粒子サイズが大きくなる欠点を有しやすい。従ってアニール処理は、合金粒子の凝集を防ぐ観点から、支持体上などで塗布した状態で行うことが好ましい。

【0152】

さらに、支持体上で合金粒子をアニールして磁性粒子とすることで、かかる磁性粒子からなる層を磁性層とした磁気記録媒体に供することができる。

【0153】

支持体としては、磁気記録媒体に使用される支持体であれば、無機物および有機物のいずれでもよい。

【0154】

無機物の支持体としては、Al、Al-Mg、Mg-Al-LMn等のMg合金、ガラス、石英、カーボン、シリコン、セラミックス等が用いられる。これらの支持体は耐衝撃性に優れ、また薄型化や高速回転に適した剛性を有する。また、有機物の支持体と比較して、熱に強い特徴を有している。

【0155】

有機物の支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類；ポリオレフィン類；セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド（脂肪族ポリアミドやアラミド等の芳香族ポリアミドを含む）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾール；等を用いる事ができる。

【0156】

支持体上に合金粒子を塗布するには、前記酸化処理を施した後の合金粒子含有液に必要な応じて種々の添加剤を添加して、支持体上に塗布すればよい。

【0157】

このときの合金粒子の含有量は所望の濃度（0.01～0.1mg/ml）とすることが好ましい。

【0158】

支持体に塗布する方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレーコート、スピンコート等が利用できる。

【0159】

アニール処理を施す際の雰囲気としては、相変態を効率良く進行させ合金の酸化を防ぐため、 H_2 、 N_2 、 Ar 、 He 、 Ne 等の非酸化性雰囲気下とする。

【0160】

特に、酸化処理により格子上に存在する酸素を脱離させる観点から、メタン、エタン、 H_2 等の還元性雰囲気とすることが好ましい。さらに、粒径維持の観点から、還元性雰囲気下の磁場中でアニール処理を行うことが好ましい。なお、 H_2 雰囲気とする場合は防爆の観点から、不活性ガスを混合させることが好ましい。

【0161】

また、アニール時に粒子の融着を防止するために、変態温度以下、不活性ガス中で一旦アニール処理を行い、分散剤を炭化した後、還元性雰囲気中で変態温度以上でアニール処理を行うことが好ましい。このとき、必要に応じて変態温度以下の前記アニール処理後に、合金粒子からなる層上にSi系の樹脂等を塗布し、変態温度以上でアニール処理を行うことが最も好ましい態様である。

【0162】

以上のようなアニール処理を施すことで、合金粒子が不規則相から規則相に相変態し、硬磁性を有する磁性粒子が得られる。

【0163】

既述の本発明の磁性粒子の製造方法により製造される磁性粒子は、その保磁力が $95.5 \sim 955 \text{ kA/m}$ ($1200 \sim 12000 \text{ Oe}$)であることが好ましく、磁気記録媒体に適用した場合、記録ヘッドが対応できることを考慮して $95.5 \sim 398 \text{ kA/m}$ ($1200 \sim 5000 \text{ Oe}$)であることがより好ましい。

【0164】

また、当該磁性粒子の粒径は $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $3 \sim 20$

nmであることがより好ましく、3～10nmであることがさらに好ましい。

<<磁気記録媒体>>

本発明の磁気記録媒体は、その磁性層に磁性粒子を含有し、当該磁性粒子が既述の本発明の磁性粒子の製造方法により製造される磁性粒子であることを特徴とする。

【0165】

当該磁気記録媒体としては、ビデオテープ、コンピューターテープ等の磁気テープ；フロッピー（R）ディスク、ハードディスク等の磁気ディスク；等が挙げられる。既述のように支持体上に合金粒子（合金粒子含有液）を塗布し、アニール処理を施して磁性粒子とした場合は、かかる磁性粒子からなる層を磁性層とすることができる。また、支持体上で合金粒子をアニール処理せず、粒子の状態でアニール処理を行って磁性粒子を作製した場合は、当該磁性粒子をオープンリーダー、3本ロールミル等で混練した後、サンドグラインダー等で微分散して塗布液を調製し、公知の方法で支持体上にこれを塗布し磁性層を形成すればよい。

【0166】

形成される磁性層の厚さは、適用される磁気記録媒体の種類にもよるが、4nm～1μmであることが好ましく、4nm～100nmであることがより好ましい。

【0167】

本発明の磁気記録媒体は、磁性層のほかに必要に応じて他の層を有していてもよい。例えば、ディスクの場合、磁性層の反対側の面にさらに磁性層や非磁性層を設けることが好ましい。テープの場合、磁性層の反対側の不溶性支持体面上にバック層を設けることが好ましい。

【0168】

また、磁性層上に非常に薄い保護膜を形成することで、耐磨耗性を改善し、さらにその保護膜上に潤滑剤を塗布して滑り性を高めることによって、十分な信頼性を有する磁気記録媒体とすることができる。

【0169】

保護膜の材質としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化コバ

ルト、酸化ニッケルなどの酸化物；窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物；炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物；グラファイト、無定型カーボンなどの炭素（カーボン）；等があげられるが、特に好ましくは、一般に、ダイヤモンドライクカーボンと呼ばれる硬質の非晶質のカーボンである。

【0170】

カーボンからなるカーボン保護膜は、非常に薄い膜厚で十分な耐磨耗性を有し、摺動部材に焼き付きを生じ難いため、保護膜の材料としては好適である。

【0171】

カーボン保護膜の形成方法として、ハードディスクにおいては、スパッタリング法が一般的であるがビデオテープ等の連続成膜を行う必要のある製品ではより成膜速度の高いプラズマCVDを用いる方法が多数提案されている。従って、これらの方法を適用することが好ましい。

【0172】

中でもプラズマインジェクションCVD（PI-CVD）法は成膜速度が非常に高く、得られるカーボン保護膜も硬質かつピンホールが少ない良質な保護膜が得られると報告されている（例えば、特開昭61-130487号公報、特開昭63-279426号公報、特開平3-113824号公報等）。

【0173】

このカーボン保護膜は、ピッカース硬度で 1000 Kg/mm^2 以上であることが好ましく、 2000 Kg/mm^2 以上であることがより好ましい。また、その結晶構造はアモルファス構造であり、かつ非導電性であることが好ましい。

【0174】

そして、カーボン保護膜として、ダイヤモンド状炭素（ダイヤモンドライクカーボン）膜を使用した場合、この構造はラマン光分光分析によって確認することができる。すなわち、ダイヤモンド状炭素膜を測定した場合には、 $1520\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ にピークが検出されることによって確認することができる。炭素膜の構造がダイヤモンド状構造からずれてくるとラマン光分光分析により検出されるピークが上記範囲からずれるとともに、保護膜としての硬度も低下する。

【0175】

このカーボン保護膜を形成するための炭素原料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン；エチレン、プロピレン等のアルケン；アセチレン等のアルキン；をはじめとした炭素含有化合物を用いることが好ましい。また、必要に応じてアルゴンなどのキャリアガスや膜質改善のための水素や窒素などの添加ガスを加えることができる。

【0176】

カーボン保護膜の膜厚が厚いと、電磁変換特性の悪化や磁性層に対する密着性の低下が生じ、膜厚が薄いと耐磨耗性が不足する。従って、膜厚は、2.5～20nmとすることが好ましく、5～10nmとすることがより好ましい。

【0177】

また、この保護膜と基板となる磁性層の密着性を改善するために、あらかじめ磁性層表面を不活性ガスでエッチングしたり、酸素等の反応性ガスプラズマに曝して表面改質する事が好ましい。

【0178】

磁性層は電磁変換特性を改善するため重層構成としたり、磁性層の下に公知の非磁性下地層や中間層を有していてもよい。走行耐久性および耐食性を改善するため、既述のように、上記磁性層もしくは保護膜上に潤滑剤や防錆剤を付与することが好ましい。添加する潤滑剤としては公知の炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤などが使用できる。

【0179】

炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類；ステアリン酸ブチル等のエステル類；オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類；リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類；ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類；ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類；ステアリルアミン等のアミン類；などが挙げられる。

【0180】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。

【0181】

パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ n -プロピレンオキシド重合体 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$) $_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体 ($\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$) $_n$ またはこれらの共重合体等である。

【0182】

また、炭化水素系潤滑剤のアルキル基の末端や分子内に水酸基、エステル基、カルボキシル基などの極性官能基を有する化合物が、摩擦力を低減する効果が高く好適である。

【0183】

さらに、この分子量は、500～5000、好ましくは1000～3000である。500未満では揮発性が高く、また潤滑性が低くなることがある。また、5000を超えると、粘度が高くなるため、スライダーとディスクが吸着しやすく、走行停止やヘッドクラッシュなどを発生しやすくなることがある。

【0184】

このパーフルオロポリエーテルは、具体例的には、アウジモンド社製のFOMBLIN、デュポン社製のKRYTOXなどの商品名で市販されている。

【0185】

極圧添加剤としては、リン酸トリラクリル等のリン酸エステル類；亜リン酸トリラクリル等の亜リン酸エステル類；トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類；二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤；などが挙げられる。

【0186】

前記潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用される。これらの潤滑剤を磁性層もしくは保護膜上に付与する方法としては、潤滑剤を有機溶剤に溶解し、ワイヤーバー法、グラビア法、スピンコート法、ディップコート法等で塗布するか、真空蒸着法によって付着させればよい。

【0187】

防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、プリン、ピリミ

ジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体；ベンゾチアゾール、2-メルカプトンベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体；等が挙げられる。

【0188】

既述のように、磁気記録媒体が磁気テープ等の場合は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面にバックコート層（バッキング層）が設けられていてもよい。バックコート層は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを公知の有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられる層である。

【0189】

粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、また結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。

【0190】

また、合金粒子含有液の塗布面およびバックコート層が形成される面には、公知の接着剤層が設けられていてもよい。

【0191】

以上のようにして製造される磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値0.25mmにおいて、好ましくは0.1~5nm、より好ましくは1~4nmの範囲とする。このように、極めて優れた平滑性を有する表面とすることが、高密度記録用の磁気記録媒体として好ましいからである。

【0192】

このような表面を得る方法として、磁性層を形成した後にカレンダー処理を施す方法が挙げられる。また、バーニッシュ処理を施してもよい。

【0193】

得られた磁気記録媒体は、適宜、打ち抜き機で打ち抜いたり、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0194】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の磁性粒子の製造方法によれば、合金粒子作製工程において微小サイズ、単分散性、変態容易性の全てを満足する合金粒子を作製することができるので、性能の良い磁性粒子を製造することができる。

【0195】

また、本発明により製造した磁性粒子を磁性層に含有する本発明の磁気記録媒体は、ノイズが低く、高記録密度な高品質の性能を有する。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

本発明の磁性粒子の製造方法における合金粒子作製工程でワンジェット混合法を実施する静的混合装置の構造を示した概念図

【図2】

ワンジェット混合法において渦粘性を利用して溶液L1と溶液L2を混合する作用を説明する説明図

【図3】

糸線状の噴出流形状を説明する説明図

【図4】

円錐状の噴出流形状を説明する説明図

【図5】

スリット状の噴出流形状を説明する説明図

【図6】

扇状の噴出流形状を説明する説明図

【図7】

本発明の磁性粒子の製造方法における合金粒子作製工程でT字型混合法を実施する静的混合装置の一態様の構造を示した概念図

【図8】

本発明の磁性粒子の製造方法における合金粒子作製工程でY字型混合法を実施する静的混合装置の一態様の構造を示した概念図

【図9】

本発明の磁性粒子の製造方法における合金粒子作製工程でT字型混合法に渦粘性の概念を加味した静的混合装置の一態様の構造を示した概念図

【図 1 0】

T字型混合法において渦粘性を利用して溶液L1と溶液L2を混合する作用を説明する説明図

【図 1 1】

本発明の磁性粒子の製造方法における合金粒子作製工程で平行流混合法を実施する静的混合装置の一態様の構造を示した概念図

【図 1 2】

本発明の磁性粒子の製造方法における合金粒子作製工程で平行流混合法に渦粘性の概念を加味した静的混合装置の一態様の構造を示した概念図

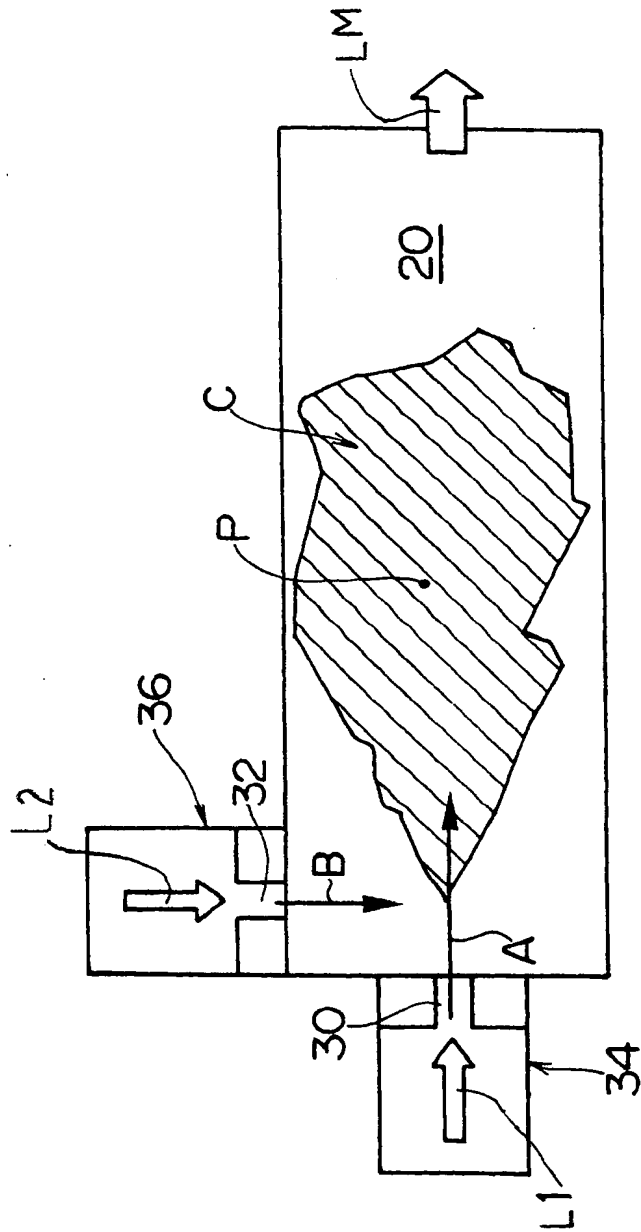
【図 1 3】

従来の混合反応装置の構造を説明する説明図

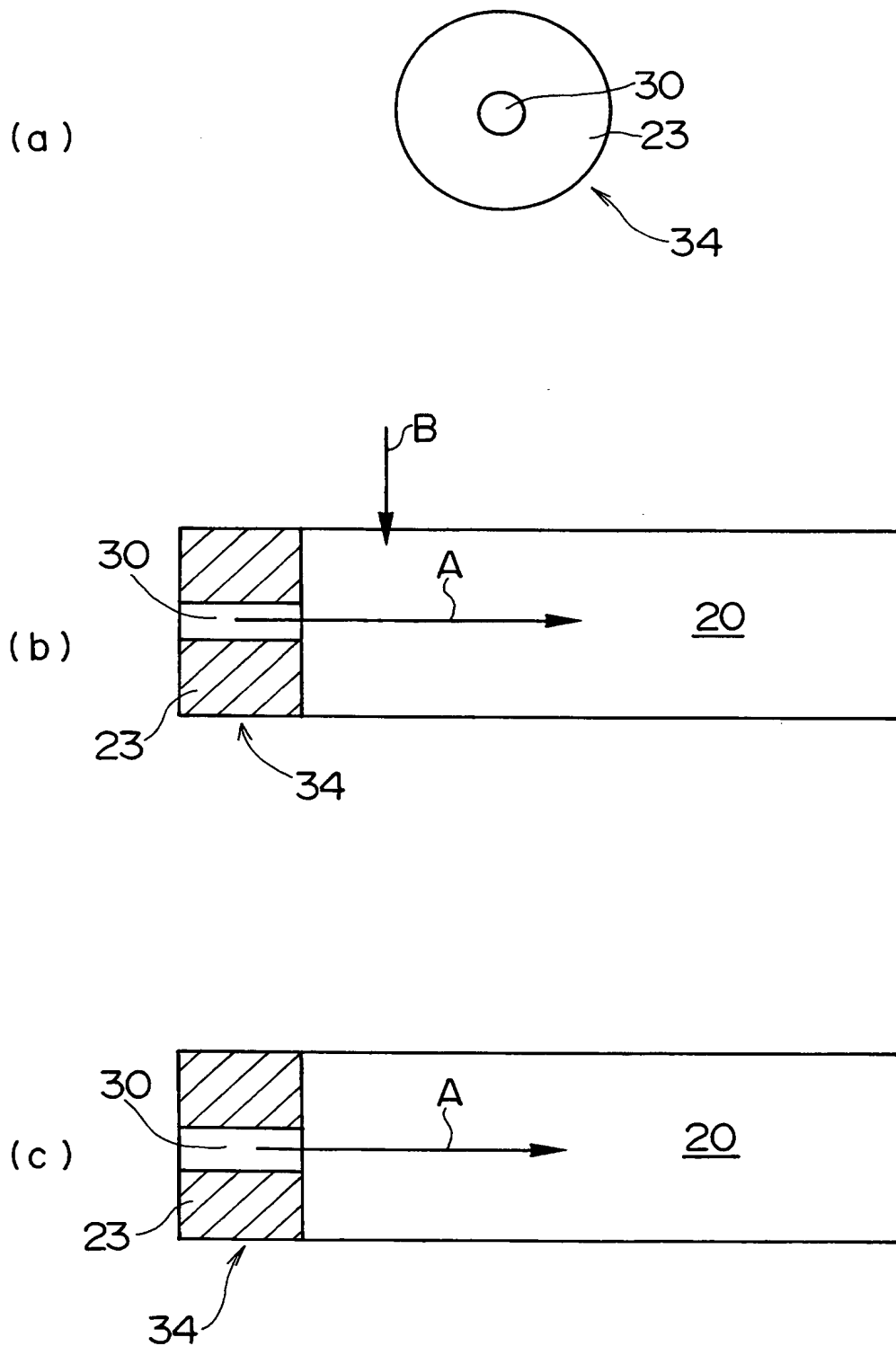
【符号の説明】

L1、L2…溶液、LM…混合反応液、1…従来の混合反応装置、2…タンク、3…モータ、4…伝達手段、5…攪拌羽根、6…温度制御手段、7…密閉蓋、8…導入管、9…排出管、10、12、40、50、70…静的混合装置、20…混合室（混合場）、22…混合器、24…第1の導管、26…排出管、28…第2の導管、30…第1のオリフィス、32…第2のオリフィス、34…第1ノズル、36…第2ノズル、38…第3のオリフィス、A…直進流、B…直交流、C…渦粘性、42…第1の添加配管、44…交点（混合場）、46…第2の添加配管、48…排出管、52…内管、54…外管、56…内流路、58…環状外流路、60…混合場

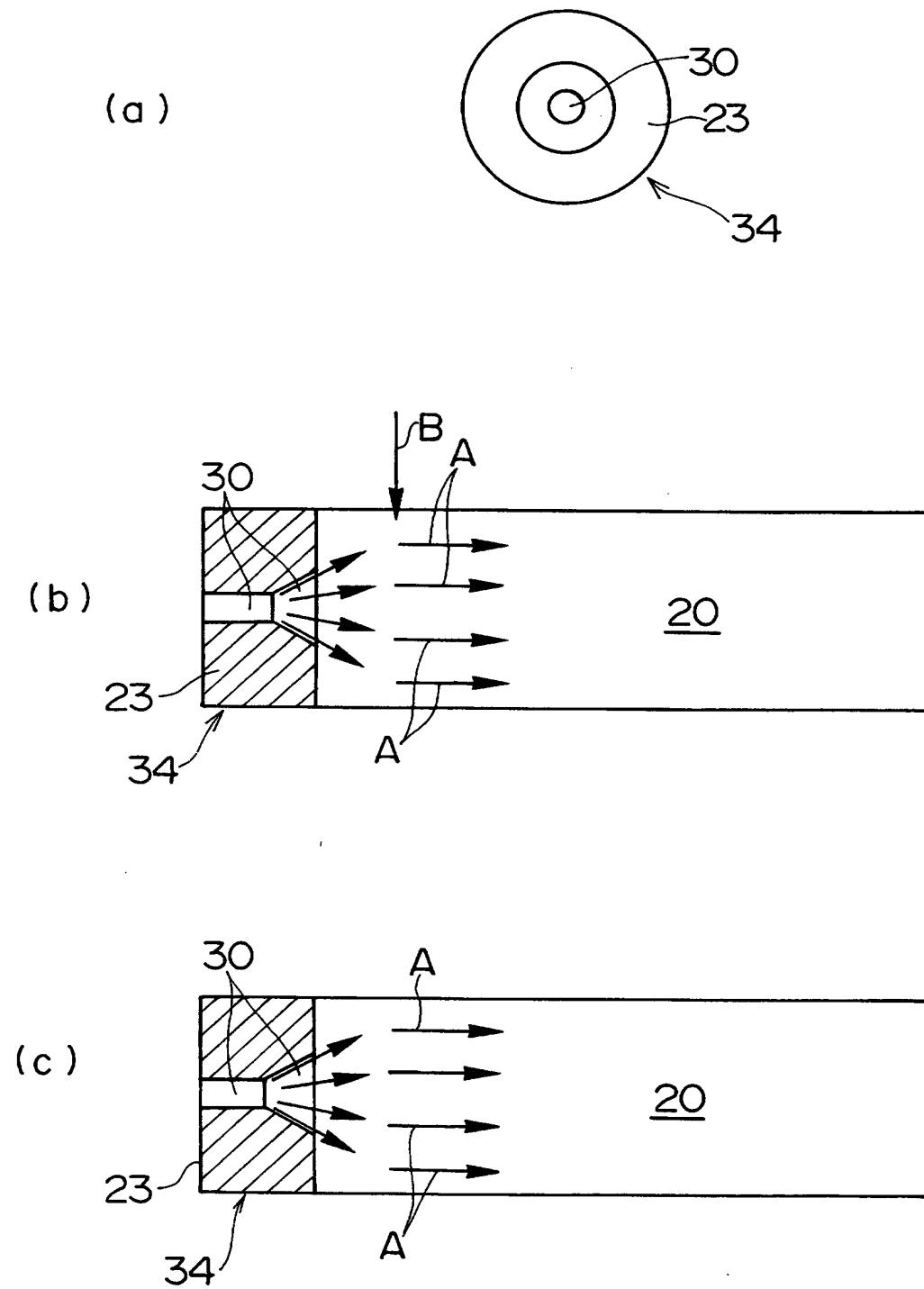
【図 2】



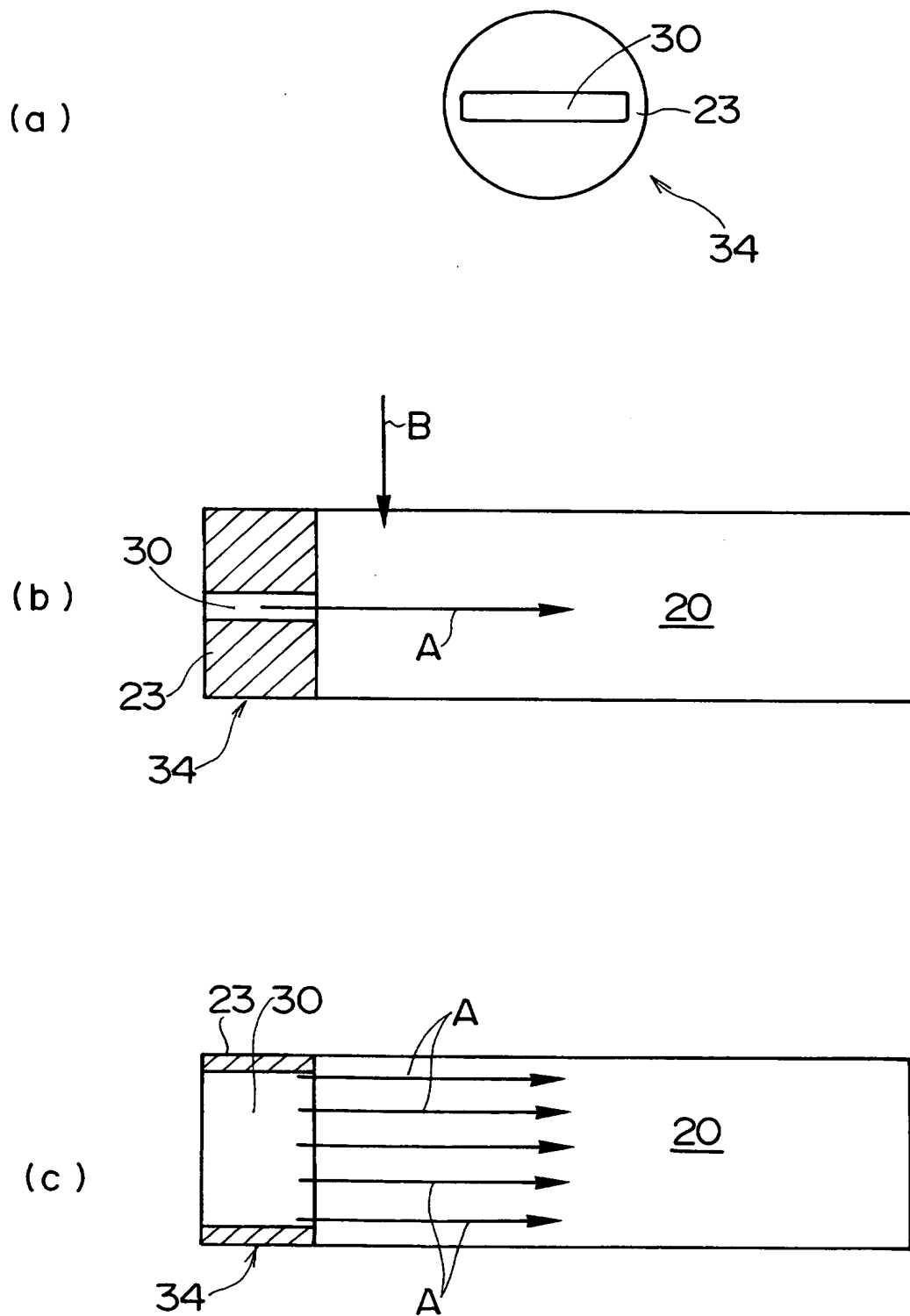
【図 3】



【図 4】

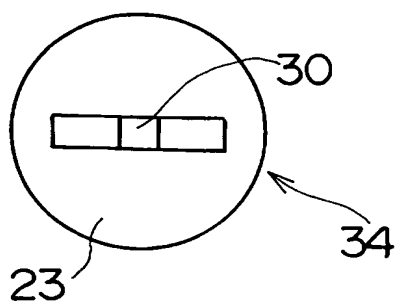


【図 5】

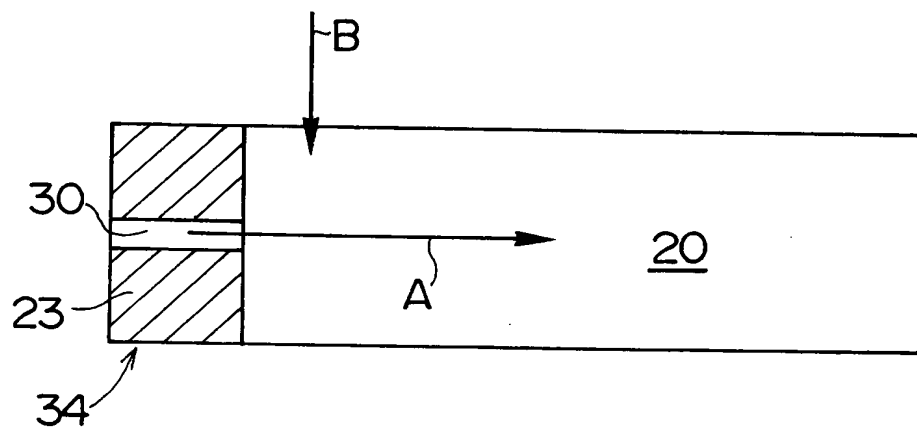


【図 6】

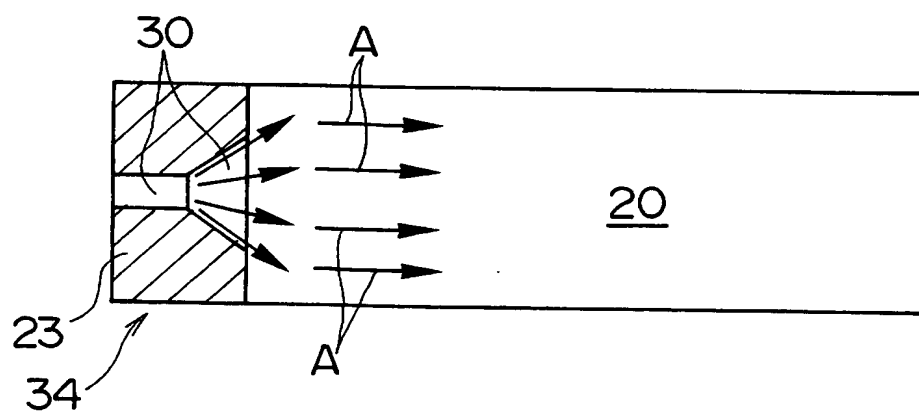
(a)



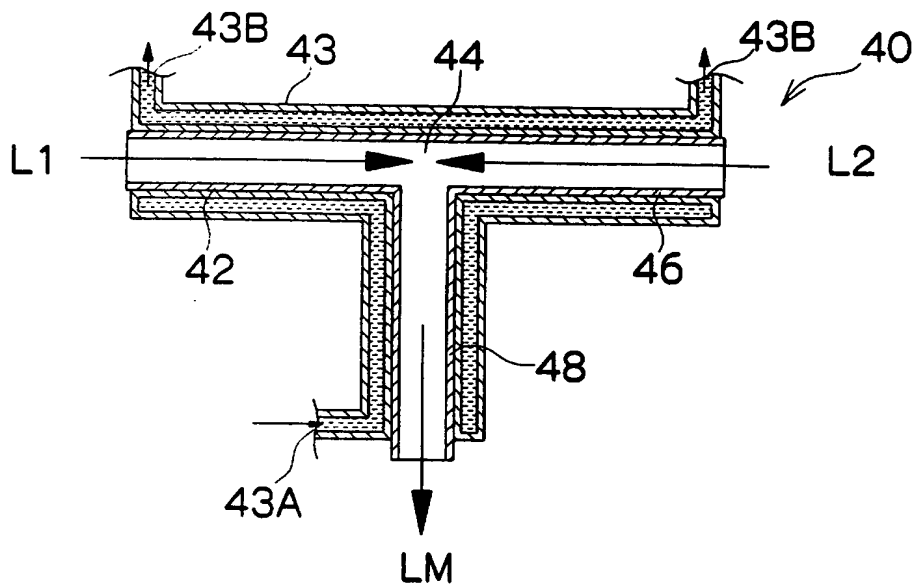
(b)



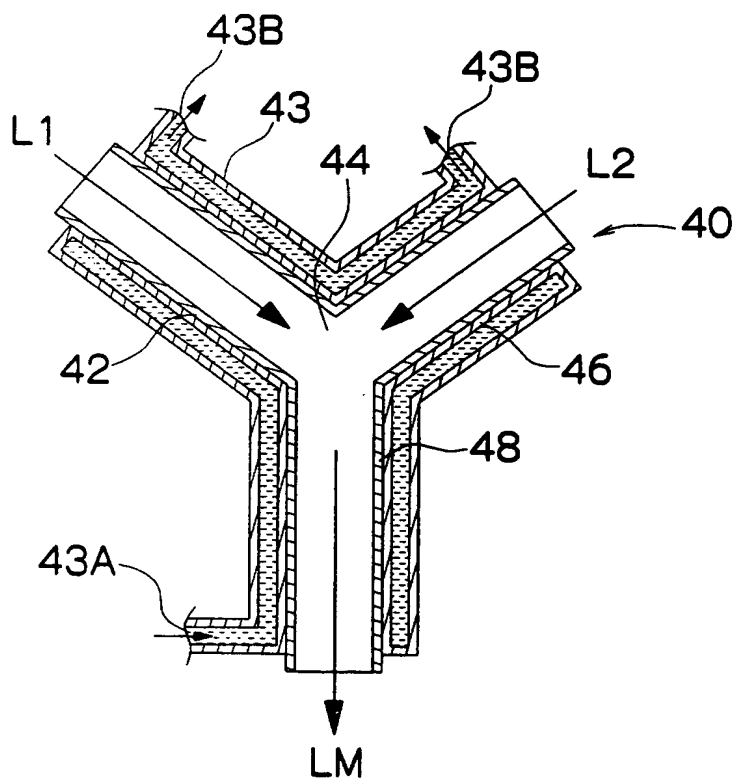
(c)



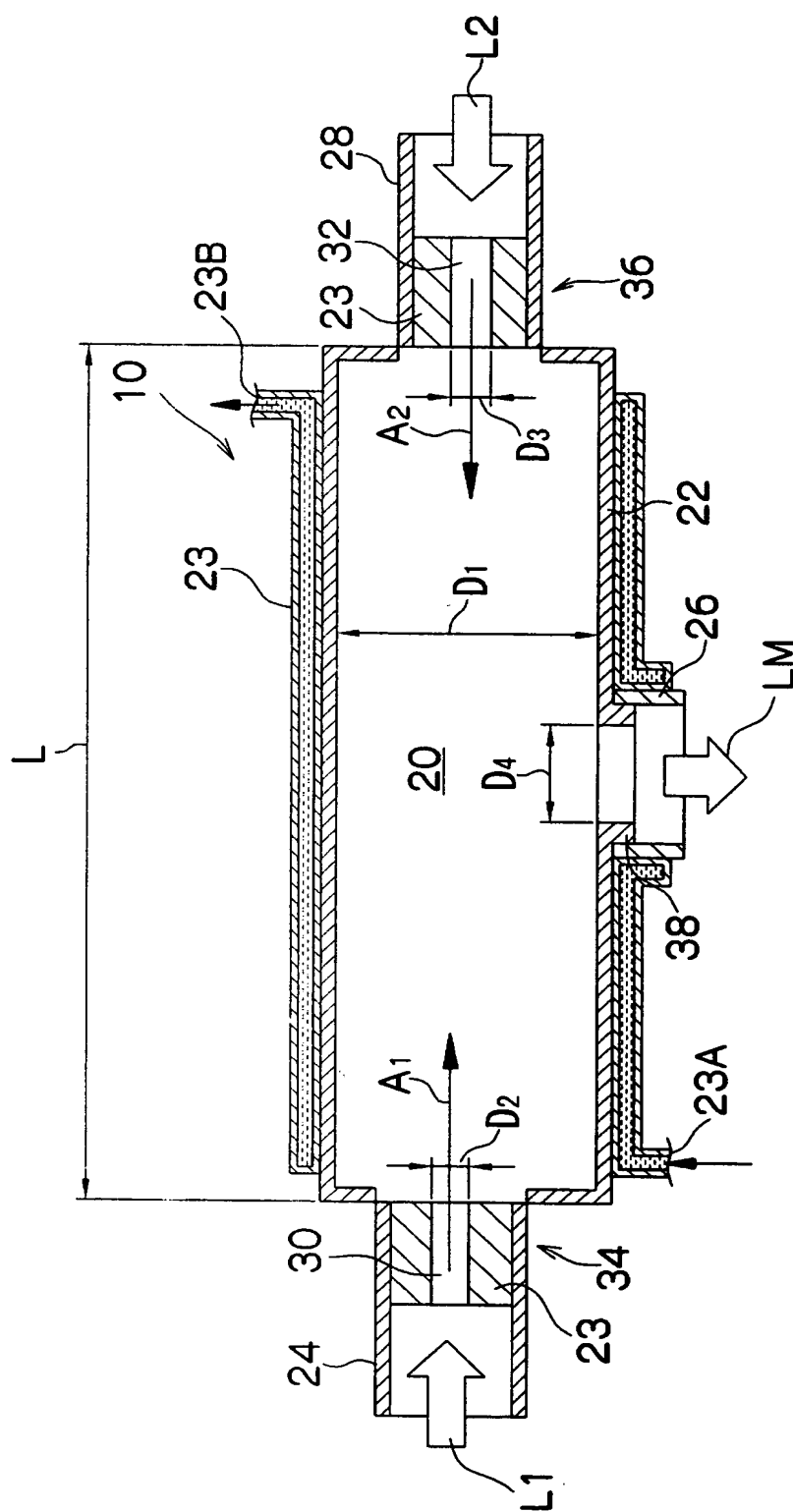
【図 7】



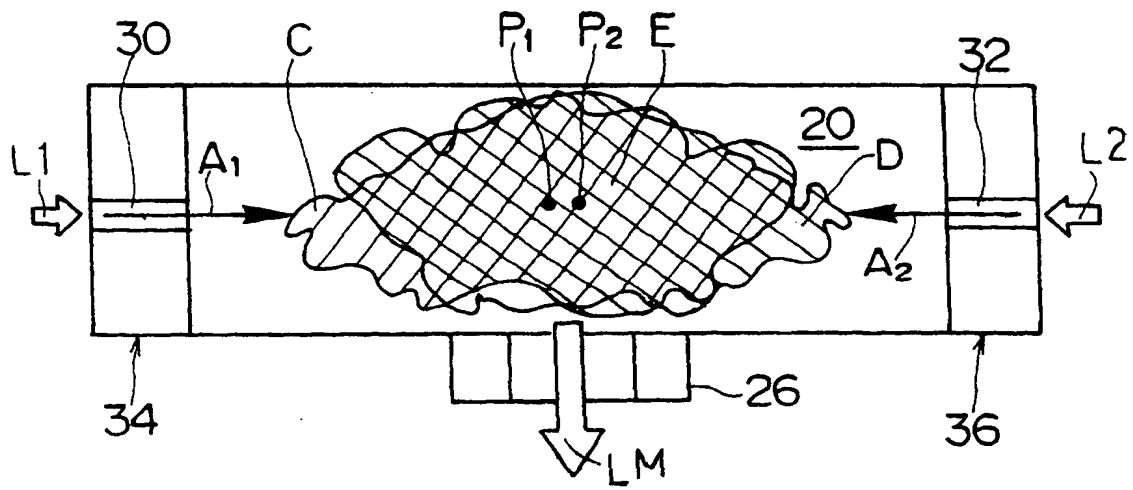
【図 8】



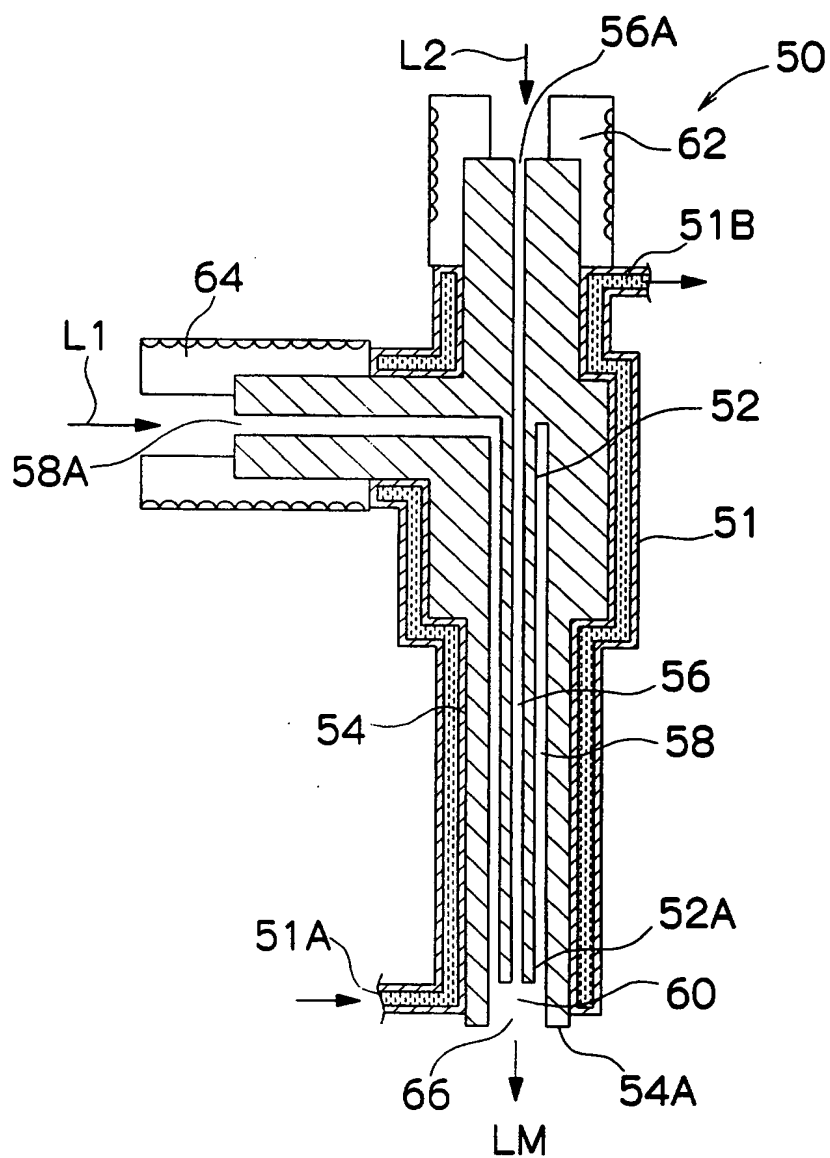
【図 9】



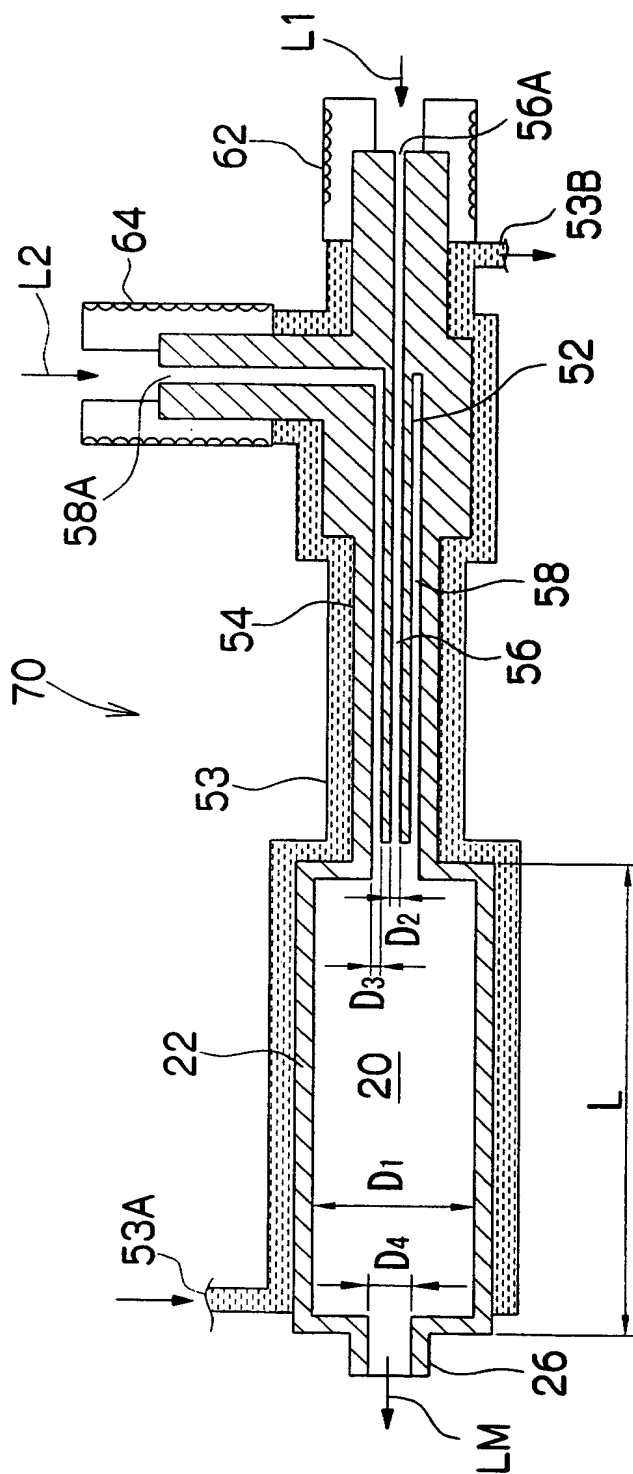
【図 10】



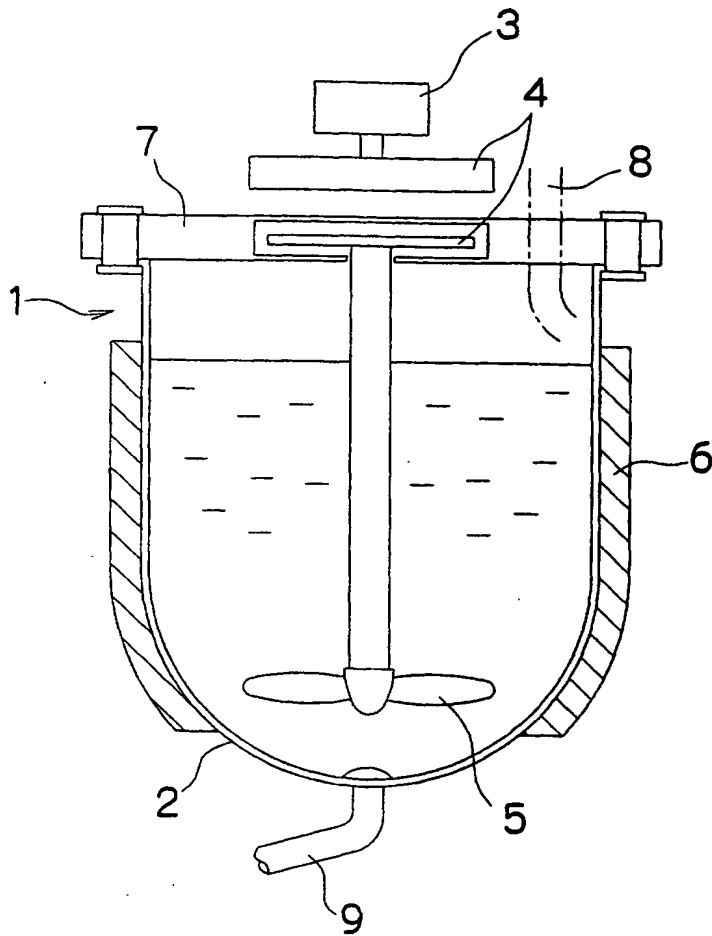
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 合金粒子作製工程において、微小サイズ、単分散性、変態容易性の全てを満足する合金粒子を作製する。

【解決手段】 第 1 ノズル 3 4 から溶液 I が 1 MP a 以上の高圧ジェット流で且つ混合室 2 0 に流入する時のレイノルズ数が 1 0 0 0 0 以上の乱流として混合室 2 0 に噴出され、第 2 ノズル 3 6 から圧力が溶液 I よりも低い溶液 II が溶液 I に対して略直交する直交流として混合室 2 0 に噴出されて 2 つの溶液が混合して反応し、合金粒子を含む混合反応液 Z が形成される。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成15年 4月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【整理番号】 FJ2003-031

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2003- 59044

【補正をする者】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100083116

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 松浦 憲三

【手続補正 1】

 【補正対象書類名】 明細書

 【補正対象項目名】 0 0 7 4

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 1

【手続補正 2】

 【補正対象書類名】 明細書

 【補正対象項目名】 0 1 2 5

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 2

【手続補正 3】

 【補正対象書類名】 明細書

 【補正対象項目名】 0 1 8 0

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 3

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 8 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】 4

【プルーフの要否】 要

【0074】

また、第1ノズル34から混合室20へ噴出される噴出流形状は第1ノズル34に設けた第1のオリフィス30により規制され、この噴出流形状は混合性能に影響する。従って、混合反応の目的に応じて、糸線状、円錐状、スリット状、扇状等の噴出流形状を形成する第1のオリフィス30を適宜使用することが好ましい。例えば、ミリ秒オーダーの非常に反応速度の速い反応の場合には、瞬時にできるだけ狭い範囲で渦粘性Cが最大になるように直進流Aと直交流Bを噴出させることが必要であり、糸線状の噴出流形状を形成する第1のオリフィス30が好ましい。また、反応速度が比較的遅い場合には、できるだけ広い範囲で渦粘性Cが最大になるように直進流Aと直交流Bを噴出させて、直進流Aが作る同伴界面積を増やす方がよく、この場合には薄膜な噴出流形状を形成する第1のオリフィス30が好ましい。また、ミリ秒オーダーの非常に早い反応速度と比較的遅い反応速度との中間的な反応速度の場合には、円錐状の噴出流形状を形成する第1のオリフィス30が好ましい。

【0125】

なお、卑な金属の原料として、Feカルボニル等の0価の金属化合物と用いる場合は、特に卑な金属の還元剤は必要ない。

【0180】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。

【0181】

パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ n -プロピレンオキシド重合体 $(CF_2CF_2CF_2O)_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体 $(CF(CF_3)CF_2O)_n$ またはこれらの共重合体等である。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-059044
受付番号	50300620141
書類名	手続補正書
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成 15 年 4 月 18 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】

000005201

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼 210 番地

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100083116

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿 2-6-1 新宿住友ビル 2
0 階（私書箱第 176 号） 新都心国際特許事務
所

【氏名又は名称】

松浦 憲三

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 5 9 0 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社